# ACADÉMIE DES SCIENCES.

# SÉANCE DU LUNDI 25 AOUT 1947.

PRÉSIDENCE DE M. Louis BLARINGHEM.

## MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur la fréquence et la vitesse de phase des ondes planes monochromatiques en Mécanique ondulatoire. Note de M. Louis de Broglie.

En Mécanique ondulatoire, on peut caractériser une onde  $\Psi$  plane et monochromatique par quatre grandeurs : la fréquence  $\nu$ , la longueur d'onde  $\lambda$ , la vitesse de phase V et la vitesse de groupe U. Ces quatre grandeurs sont reliées par les deux relations

(1) 
$$\lambda = \frac{V}{v}; \qquad \frac{1}{U} = \frac{d\begin{pmatrix} 1 \\ \overline{\lambda} \end{pmatrix}}{dv}$$

Deux seulement des quatre grandeurs sont directement mesurables : ce sont la longueur d'onde  $\lambda$  et la vitesse de groupe U, la première pouvant se déterminer par l'observation de phénomènes d'interférences (diffraction des électrons par les cristaux par exemple), la seconde par la mesure de la vitesse des fronts d'onde qui est égale à U (méthodes analogues à celle de la roue dentée par exemple). Par contre, la fréquence y et la vitesse de phase V ne paraissent pas être directement mesurables. Certains auteurs en ont conclu que ces grandeurs sont, pour les ondes  $\Psi$  de la Mécanique ondulatoire, au moins partiellement indéterminées. Nous allons montrer qu'il n'en est rien.

Pour plus de commodité, nous poserons  $\mu = 1/\lambda$ ;  $\mu$  est mesurable puisque  $\lambda$  l'est. D'après (1), nous avons

(2) 
$$\frac{\mathrm{i}}{\mathrm{U}} = \frac{d\mu}{d\nu},$$
d'où
$$v = v_0 + \int_{-\infty}^{\mu} \mathrm{U}(\mu) \, d\mu,$$

 $U(\mu)$  étant la vitesse de groupe qui correspond à la valeur  $\mu$  de  $1/\lambda$  et  $\nu_0$  étant la valeur de  $\nu$  pour  $\mu=0$ . La détermination expérimentale de  $U(\mu)$  dans l'intervalle  $0 \to \mu$ , c'est-à-dire dans l'intervalle  $\lambda \to +\infty$ , permet donc de calculer, à une constante  $\nu_0$  près, la valeur de la fréquence  $\nu$  qui correspond à la longueur d'onde  $\lambda$ .

On trouve ensuite

$$V(\mu) = \frac{\nu}{\mu} = \frac{1}{\mu} \int_0^{\mu} U(\mu) d\mu + \frac{\nu_0}{\mu}.$$

Jusqu'ici nous avons raisonné sans introduire l'invariance relativiste. Or nous savons que dans les théories non relativistes, l'énergie n'est définie qu'à une constante additive près. Comme dans les théories quantiques la fréquence est liée à l'énergie par la relation du quantum  $(W = h\nu)$ , il est naturel dans une théorie non relativiste de trouver que la fréquence n'est définie qu'à une constante additive près. Mais, on le sait, la théorie de la Relativité en introduisant l'idée de l'inertie de l'énergie est parvenue à fixer d'une façon absolue la valeur des énergies sans qu'il y subsiste de constante arbitraire. Il est donc naturel de penser que la constante  $\nu_0$  de la formule (3) doit pouvoir être entièrement éliminée par des considérations d'invariance relativiste. C'est d'ailleurs ce qui résulte déjà des raisonnements bien connus qui ont servi de points de départ à la Mécanique ondulatoire. Nous allons retrouver cette conclusion par un raisonnement direct.

Appelons x la coordonnée comptée dans la direction de propagation de l'onde. Puisque la phase de l'onde égale à  $vt - \mu x$  est par sa nature même un invariant relativiste, les grandeurs v/c et  $\mu$  doivent, lors d'une transformation de Lorentz, se transformer comme les grandeurs ct et x.

Plaçons-nous alors pour un instant dans un système de référence où, pour l'onde envisagée, on aurait  $\mu=0$ : dans ce système,  $\nu=\nu_0$  d'après la définition même de  $\nu_0$ . Revenons ensuite au système de référence primitif: ce changement de système correspond à une certaine vitesse relative  $\beta c$  et, comme l'onde est stationnaire dans le premier système, sa vitesse de groupe dans le second est nécessairement  $U=\beta c$ . La transformation de Lorentz nous donne donc

(5) 
$$\frac{\beta \sqrt{1-\beta^2}}{\alpha} = \frac{\beta \sqrt{1$$

On en tire susuales is a ser sy more son suon stihoning oh sulg mod

(6) 
$$\int_{0}^{\mu} \mathbf{U}(\mu) \, d\mu = \frac{\nu_{0}}{c} \int_{0}^{\beta} \frac{\beta \, c \, d\beta}{\left(1 - \beta^{2}\right)^{\frac{3}{2}}} = \nu_{0} \left[ \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^{2}}} - 1 \right] = \nu_{0} \left[ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathbf{U}^{2}(\mu)}{c^{2}}}} - 1 \right].$$

On obtient alors aisément les deux expressions suivantes :

$$(7) \text{ and } t = \sqrt{\frac{1}{\mu} \frac{U^2(\mu)}{c^2}} \int_0^{\mu} U(\mu) \, d\mu, \text{ because of the property of$$

Les formules (7) sont remarquables parce qu'elles expriment, sans aucune indétermination, les valeurs de v et de V qui correspondent à une valeur de  $\lambda$ . Elles ne font intervenir que des grandeurs ondulatoires et pourraient être utilisées par des expérimentateurs qui ne connaîtraient que l'aspect ondulatoire des corpuscules et ignoreraient totalement leur aspect granulaire. Précisément parce qu'un seul de ces deux aspects intervient dans les formules (7), la constante h dont le rôle est de les relier l'un à l'autre n'y figure pas.

Comme on a en Mécanique ondulatoire

(8) 
$$\mu = \frac{p}{h}, \quad p = \frac{m_0 c}{\sqrt{1 + \frac{o^2}{c^2}}}, \quad W = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{o^2}{c^2}}},$$

la variation de U avec µ est donnée par

(9) 
$$\rho = U(\mu) = \frac{\mu hc}{\sqrt{m_0^2 c^2 + \mu^2 h^2}},$$

et en portant dans (7), on retrouve les formules classiques

(10) 
$$v = \frac{c}{\hbar} \sqrt{m_0^2 c^2 + \mu^2 h^2} = \frac{c}{\hbar} \sqrt{m_0^2 c^2 + p^2} = \frac{W}{h}; \quad V = \frac{v}{\mu} = \frac{W}{p} = \frac{c^2}{v}.$$

THERMODYNAMIQUE. — Influence de la dissociation sur l'évolution adiabatique d'un mélange gazeux à haute température. Note (1) de M. Gustave Ribaud.

Dans une Note, en collaboration avec H. Gaudry (²), nous avons étudié l'influence de la dissociation sur l'évolution adiabatique d'un mélange gazeux, en envisageant plus spécialement la variation de la température avec la pression. Deux exemples concrets ont été donnés, sans toutefois développer les calculs complets, assez laborieux, que nous nous proposons de publier en détail.

Dans une Note plus récente (3), M. Serruys a abordé le même problème en étudiant plus particulièrement la valeur du coefficient polytropique  $\Gamma = -(dp|p)|(dv|v)$ ; le calcul de l'auteur peut se résumer sous la forme plus concise suivante. Si, dans les conditions p, v, T, nous avons n molécules présentes, on peut écrire

(1) 
$$P_{\alpha} = P_{\alpha} =$$

(1) its set is small in 
$$pdv + vdp = nRdT + RT \frac{dn}{dT}dT$$
.

D'autre part, si nous supposons qu'il n'y a aucun échange calorifique avec

<sup>(1)</sup> Séance du 18 août 1947.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 220, 1945, p. 909.

l'extérieur et qu'intervient uniquement la chaleur dQ fournie au système par la réaction chimique, on a

$$cd\Gamma + pdv = dQ = \frac{dQ}{d\Gamma}d\Gamma,$$

c représentant la chaleur spécifique à volume constant, sous la pression p et à la température T, de l'ensemble des n molécules et dQ la chaleur de réaction à pression constante. La relation cherchée entre p et v s'obtient immédiatement en éliminant dT entre les équations (2) et (3) et divisant par pv; elle s'écrit

(4) 
$$\Gamma = -\frac{\frac{dp}{p}}{\frac{dv}{c}} = \frac{c + nR - \frac{dQ}{dT} + RT\frac{dn}{dT}}{c - \frac{dQ}{dT}},$$

on a en outre nR = C - c, C désignant la chaleur spécifique à pression constante des n molécules, et la relation précédente peut se traduire par

(5) 
$$\Gamma = \frac{C - \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p + RT\left(\frac{dn}{dT}\right)_p}{c - \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p}.$$

Une telle formule appelle que que remarques; d'abord, en vertu de la loi du déplacement de l'équilibre, dQ/dT est toujours négatif; en outre le terme RT(dn/dT), toujours petit, représente la différence entre la chaleur de réaction à volume constant et la chaleur de réaction à pression constante, et la formule précédente peut être remplacée par la suivante :

$$\Gamma = \frac{C - \left(\frac{dQ}{dT}\right)_c}{c - \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}$$

Le numérateur et le dénominateur de cette expression représentent les grandeurs que nous avons définies sous le nom de chaleurs spécifiques apparentes ( $^*$ ) et calculées dans le cas des mélanges contenant  $\mathrm{CO}_2$  et  $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ . Leur calcul se présente toujours sous un aspect assez complexe si l'on ne dispose pas de tables donnant les fractions de dissociation  $\alpha$  aux diverses températures et pressions; leur explicitation conduit d'ailleurs à des relations assez compliquées ( $^2$ ).

L'exemple concret,  $CO_2 + 2N_2$  sous 10 atm et à 2500°C, va nous fixer les ordres de grandeur; la fraction de dissociation de  $CO_2$ , dans ces conditions,

<sup>(4)</sup> Chaleur et Industrie, juin et juillet 1937.

est a = 0,21, de sorte que le mélange a pour composition

$$0.79 \text{ CO}_2 + 0.21 \text{ CO} + 0.105 \text{ O}_2 + 2 \text{ N}_2$$
 (5),

dont les chaleurs spécifiques sont C = 32,1;  $c = 32,1-2 \times 3,1 = 25,9$ . D'autre part

$$n = 3 + \frac{\alpha}{2} = 3, \text{10}; \qquad \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{p} = \frac{0.45}{1000}; \qquad \frac{dn}{dT} = \frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{0.225}{1000}; \\ -\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{p} = q \frac{d\alpha}{dT} = 68000 \frac{0.45}{1000} = 31.0; \qquad \text{RT} \frac{dn}{dT} = 1.3.$$

Et, en définitive,

$$\Gamma = \frac{32,1+31,0+1,3}{25,9+31,0} = 1,13.$$

En négligeant la dissociation on eût trouvé  $\gamma=32,1/25,9=1,24$ ; on remarquera également que le terme en dn/dT a une valeur de l'ordre de 2 % (°). Bien entendu, si l'on veut suivre, par points successifs, l'évolution adiabatique du système, il est nécessaire de refaire, pour chaque point, le calcul de  $\alpha$  compte tenu des nouvelles pression et température (°):

M. Serruys fait remarquer que l'expression (5) de  $\Gamma$  se confond avec le rapport C/c si l'on a dQ + cT(dn/dT) = 0. En explicitant la fraction de dissociation, cette relation devient (q, chaleur de dissociation relative à une molécule)

$$-q + \frac{c}{n} \operatorname{T} \frac{dn}{d\alpha} = 0.$$

Pour des dissociations du type  $CO_2$  ou  $H_2O$ , q est de l'ordre de 60000°  $\alpha$ 1, c/n est de l'ordre de 7 à 8  $\alpha$ 1,  $dn/d\alpha = 1/2$ ; aux températures courantes l'égalité ne peut être satisfaite. Il en est de même pour les dissociations du type  $H_2$  ou  $O_2$  en atomes, pour lesquelles q est voisin de 100000, c/n de l'ordre de 6 et  $dn/d\alpha = 1$ . Pour toutes les réactions rencontrées couramment, la conclusion est la même; toutefois, sans que cette relation soit satisfaite, le coefficient polytropique  $\Gamma$ 1 devient égal à C/c1 lorsque dQ1 et dn2 sont négligeables, c'est-à-dire dans les régions où la dissociation est négligeable ou totale.

Sans revenir longuement sur notre premier mémoire, notons qu'on obtient aisément la relation entre p et T dans une évolution adiabatique en éliminant  $p \, dv$  entre les relations (2) et (3) et divisant par pv, il vient immédiatement

(7) 
$$\frac{\frac{dp}{p}}{\frac{dT}{T}} = \frac{1}{nR} \left( C - \frac{dQ}{dT} + RT \frac{dn}{dT} \right).$$

<sup>(\*)</sup> Nous négligeons la dissociation de O2 en atomes.

<sup>(°)</sup> Il s'annulerait pour des réactions s'effectuant sans changement de volume (réaction du gaz à l'eau).

Dans l'exemple concret envisagé plus haut le rapport précédent aurait pour valeur (32,1+31,0+1,3)/6,2=10,4, alors que C/(C-c)=5,15. Il convient de remarquer également que cette valeur est différente de  $\Gamma/(\Gamma-1)=8,7$ , rapport dans lequel  $\Gamma$  serait défini par la relation (5); en d'autres termes il est impossible d'étendre au cas des évolutions adiabatiques avec réactions chimiques les formules classiques valables pour des gaz inertes.

BOTANIQUE APPLIQUÉE. — Récolte d'un Maïs à gruau assurée au nord de la Loire. Note de-M. Louis Blaringhem.

En raison des fortes chaleurs récentes, la récolte a été possible, nécessaire à la station Berthelot à Bellevue (Seine-et-Oise) le 22 août, exactement quatre mois après le semis le 22 avril 1947, en poquets de trois grains en pleine terre fraîchement labourée sans fumure, sur luzerne défoncée en 1945. Je présente à l'Académie trois épis de ce Maïs à gros grains dont les ascendants sont suivis depuis 1900. Je me proposais d'en donner l'histoire en 1950; les circonstances et des craintes motivées par l'emploi de farine de Maïs exotique dans la panification me font un devoir d'en donner, dès cette année, les avantages et la possibilité d'en contrôler la qualité et l'origine.

L'épi jaune, à 8 rangs de caryopses, est la variété Zea Mays semi-præcox, décrite dans ma Thèse de Doctorat (1), distribuée dès 1907 par les Services d'échange du Muséum d'Histoire naturelle de Paris. Elle mûrit ses graines régulièrement chaque année au nord de la Loire, en Normandie, à Locon (vallée de la Lys), n'a pas varié depuis 1905, avec tige épaisse à la base, courte (1m,60) portant deux épis allongés à 10, plus souvent 8 rangs de 25 graines dans le parfait développement; une particularité constatée à Locon en 1904 et point de départ de la sélection, est la dessiccation des bractées jaune pâle des épis alors que les feuilles et les tiges encore vertes et succulentes n'indiquent pas l'état de maturité définitif des grains à albumen amylacé friable au centre, à albumen corné jaune brillant en surface qui donne la teinte générale sous une très mince écorce maternelle transparente, incolore. Je l'ai décrite (1, p. 183-187) en 1907 et maintient la conclusion donnée en mars 1907: « Zea M. var. semi-præcox, complètement stable depuis 1905, est né par mutation dans la descendance d'une plante mutilée ayant déjà offert les caractères de la rapide maturation des graines. La mutilation est la cause directe de l'apparition du caractère nouveau. »

Dans la même année 1903, d'une plante vigoureuse Zea pennsylvanica tardive et coupée avant la floraison au ras du sol, sont nés deux rejets, courts et grêles, à épis ramifiés, portant ensemble 17 grains de teinte rouge. C'est le

et Bull. Sc. France et Belgique, 41, 1907, et 8 pl. doubles.

point de départ de la variété Acajou décrite (1, p. 176), instable avec prédominance de plantes à grains jaunes et le rouge récessif. Cette famille, suivie parallèlement avec le Maïs semi-præcox, a empêché la dégénérescence de cette dernlère variété depuis 1907.

Cette altération dans la combinaison semi-præcox + acajou qui était destinée à la grande culture me fut imposée par les circonstances. Dans les plates-bandes de la Station Berthelot, négligées et transformées au cours de la récente guerre, je n'ai pu enlever au jour le jour les plantes malades déformées par l'Ustilago Maydis, maladie grave qui ne peut être jugulée que par la surveillance d'un personnel spécialisé et la destruction totale par le feu des pieds atteints. Ce contrôle put être assuré par mes soins à Angers, au cours des mois d'août et de septembre 1944, en pleine bataille entre Allemands et Américains, à l'Arboretum Gaston Allard; c'est la souche mixte semi-præcox + acajou d'Angers qui fut en 1945 mise en culture à Bellevue. A dix années d'intervalle la souche Bellevue 1936 qui était acajou double mais sélectionnée à Angers pour éviter la fascie et les doubles, donne encore après neuf années des retours ataviques qui sont incontestablement la trace d'une hérédité condensée en 1911 et 1912, évitée en Anjou de 1922 à 1944.

Au point de vue biologique, cette démonstration de l'atavisme est une des plus démonstrative; au point de vue technique, elle m'assure la possibilité de conserver le contrôle de ma variété agricole semi-præcox + acajou, car en cultivant le lot litigieux durant une ou deux générations et par centaines de plantes, la réapparition de grains doubles (je ne dis pas d'épis fasciés) me fournira la preuve que ma variété polysperma, inconnue jusqu'à mes obtentions, est avec vraisemblance l'un des ancêtres du lot incriminé. C'est en quelque sorte une marque de fabrique indélébile et déposée dans mes archives. Car l'autofécondation en lignée des Maïs entraîne la dégénérescence rapide. Cette forme instable donne toujours, avec mortalité (lethal) marquée sur les épis à grains acajou : je présente avec ce caractère à l'Académie un échantillon très précoce, bien mûr cette année, 4 mois après le semis en poquets. Le pigment est localisé dans le tégument, le grain plus petit que celui du semi-præcox renferme au centre moins d'amidon granulé et une zone plus large d'amidon corné d'un jaune terne. Jusqu'en 1921, tant à Bellevue qu'à Locon et en Anjou, les deux variétés nommées ont été cultivées en parallèle, deux lignes de semiprægoa, séparées par une ligne de Maïs acajou teinté, disposition qui favorise la fécondation croisée.

Le troisième épi présenté à l'Académie est le représentant d'une lignée aberrante à grains doubles dont l'histoire fut décrite en 1920 (²) et avec plus de détails, des statistiques et des photographies en 1924 (³) sous le nom de Zea

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 170, 1920, p. 677.

<sup>(3)</sup> Les mutations du Mais (Ann. Sc. Nat. Bot., série 10, 6, pp. 289-328).

Mays var. polysperma. Race très pauvre, instable au départ (1907), elle fut définitivement fixée après la découverte en 1911 d'une corrélation entre les panicules mâles à condensation extrême des épillets et des épis latéraux femelles fasciés. Il s'agit bien d'une fascie et le type décrit est à la fois l'étalement du rachis portant jusqu'à 20 rangées de graines, et le développement parallèle des fleurs femelles avec deux, rarement trois ovaires coalescents. Or cette anomalie n'a pas été décrite stabilisée ni chez le Maïs, ni même chez les Graminées. J'ai réussi avec peine à la fixer sur le Maïs acajou en 1935 (4), et depuis cette acquisition qui fut lente et pénible, réalisée à Bellevue, j'utilise cette lignée instable et les descendants acajou pour la régénération de la lignée semi-præcox cultivée à Angers, seule distribuée depuis aux collaborateurs et aux amateurs. Or, d'un semis de semi-præcox provenant d'Angers en 1945, je trouve en parfaite maturité le 22 août 1947 l'épi type polysperma présenté aujourd'hui à l'Académie qui combine les particularités du semi-præcox comme maturité et réserves des grains au désordre fonctionnel de la fascie héréditaire : axe très épais couvert de 12 rangées de grains dont un bon tiers montre l'orientation anormale des embryons, et j'y compte 16 caryopses doubles avec embryons disposés en diagonale sur le même albumen, traduisant la mâcle, disposition notée chez certains monstres humains décrits sous le nom de frères siamois.

L'intérêt économique du Maïs semi-præcox + acajou, qu'il soit jaune ou rouge, est important au point de vue de l'alimentation; mais je me refuse à le faire utiliser comme céréale panifiable. La suppression possible des embryons avant la mouture enlève à la graine une grande partie des huiles (et du phosphore) presque absente dans le pain de froment, et c'est cette huile (jusqu'à 9 pour 100 en poids) qui est la cause principale de cette pâte lourde, peu poreuse, qui, desséchée après cuisson superficiellement, entraîne, par période orageuse, des moisissures, un rancissement qu'il faut éviter pour conserver au pain son rôle essentiel dans l'alimentation humaine. Depuis 1940, dès septembre, je me suis astreint, comme pour le Tournesol, à consommer presque chaque jour et à plusieurs repas des galettes soit 10 à 20 grammes par jour d'un gruau mis à chauffer lentement une demi-heure dans trois fois le poids d'eau; la pâte, bien cuite comme le riz à l'étouffée, mais beaucoup plus molle, est renversée dans un moule où elle se fige en quelques heures, dont il est facile de détacher des tranches agréables, surtout avec la purée de pommes. Cette pratique, suivie depuis six ans, m'a permis de ne consommer que la moitié de la ration de pain rassis réglementée; je n'ai eu aucun accident ni malaise. Dès la fin d'octobre, des grains de ce Maïs seront remis gratuitement (le port excepté) aux collaborateurs qui désirent faire l'épreuve de la variété dans les localités françaises de l'Ouest et au nord de la Loire.

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, 203, 1936, p. 1477.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Contribution à la chimie analytique de l'indium. Note (1) de M. Georges Denigès.

Les réactions que je vais faire connaître et dont trois sont d'ordre microcristallin, permettent — en dehors de la spectroscopie, en fort peu de temps et avec une technique des plus simples — de déceler de très faibles doses d'indium libre ou combiné.

Elles reposent sur la formation, presque immédiate, du chlorure, de l'azotate, du sulfate et de l'iodate d'indium trivalent. En voici l'application:

n° Cas du chlorure d'indium. — Mettre, dans une toute petite capsule, 1° environ du métal à identifier et 7 ou 8 gouttes de ClH pur. Chauffer légèrement au-dessus d'une faible flamme (veilleuse de brûleur à gaz ou flamme surbaissée d'une lampe à essence). Si, au bout de quelques instants, la dissolution n'est pas terminée, ajouter encore 2 gouttes de ClH et continuer l'action d'une douce chaleur et, au besoin, celle d'une nouvelle addition d'acide jusqu'à disparition complète des parcelles métalliques. Il est bon que le résidu liquide corresponde à un volume d'à peu près 4 ou 5 gouttes normales. Ce point atteint, on plonge dans ce résidu l'extrémité arrondie d'une baguette de verre et l'on porte le liquide qui la mouille sur une lame de verre porte-objet. On répète, au besoin, cet apport de façon que la gouttelette résultante occupe une surface de 5 ou 6<sup>mm</sup> de diamètre.

On l'évapore en chauffant la lame sur une zone annulaire, concentrique à cette goutte, en la promenant d'un mouvement circulaire régulier au-dessus d'une des petites flammes plus haut indiquées. On s'arrête dès que la dessiccation est presque achevée. Si celle-ci n'a pas été trop rapide, le microscope (120 à 200 D et sans couvrir d'une lamelle) montre, surtout en périphérie, de longues aiguilles plus ou moins enchevêtrées. Si elle a été trop poussée, on peut n'observer que des grains cristallins. Dans cette circonstance, en répartissant le résidu dans une gouttelette de NO<sub>3</sub>H (où il se dissout) et évaporant de nouveau jusqu'à début de dessiccation, surtout apparente sur les bords, les aiguilles — d'ailleurs plus ou moins rapidement déliquescentes — apparaissent plus volumineuses et plus abondantes.

2° Cas de l'azotate d'indium. — Si l'on fait une opération semblable à la précédente, mais en remplaçant ClH par NO<sub>3</sub>H, le résidu chauffé lentement jusqu'à siccité, laisse voir, au microscope, d'abord une masse amorphe, parsemée de bulles plus ou moins grosses de gaz occlus, mais qui disparaissent rapidement, par déliquescence de l'ensemble dans lequel, si la température extérieure n'est pas trop élevée, on voit apparaître des cristallites stellaires à 3 ou 4 branches, éphémères aussi et bientôt remplacés par de nouveaux cristaux en bâtonnets,

<sup>(1)</sup> Séance du 4 août 1947.

déjà bien visibles vers 150 D, mais dont on aperçoit beaucoup mieux la constitution en de longs prismes associés en forme d'X serrés et très stables, vers 700 D.

Le reste de la solution nitrique d'indium (solution A) sera utilisé comme on va le voir :

3º Cas du sulfate d'indium. — Si, sur une gouttelette de solution A, placée sur une lame de verre, on dépose i gouttelette d'à peu près même volume de SO, H<sub>2</sub> concentré, il se développe rapidement, à froid, un précipité blanc formé de cristaux rhombiques de sulfate d'indium isolés ou groupés suivant les feuillets d'un livre entr'ouvert ou, encore, autour d'un centre avec un aspect feuillu.

Des cristaux de même nature, mais moins hydratés, se produisent en évaporant, sur lame de platine, 1 ou 2 gouttes de A, desséchant et calcinant; le résidu jaune orangé passant au jaune clair par refroidissement (un des caractères connus de  $In_2O_3$ ) étant dissous dans 1 gouttelette de  $SO_4H_2$  au tiers (en volume) et chauffé — toujours comme précédemment — dans l'air chaud d'une petite flamme, jusqu'à commencement de dessiccation et d'apparition de vapeurs blanches, présente au microscope (120 à 130 D) de nombreux hexaèdres se projetant en lamelles hexagonales (2).

Enfin, on obtient aussi de tels cristaux en immergeant sur une lame de verre, dans une gouttelette de SO<sub>A</sub> H<sub>2</sub>, au tiers, quelques fines parcelles (guère plus de 1 à 2<sup>ms</sup>) d'indium métal, et chauffant toujours suivant les indications précédentes. A côté des hexaèdres, il apparaît très souvent — surtout au niveau des grains de métal non dissous — de plus volumineux cristaux rhombiques libres ou groupés.

4° Cas de l'iodate d'indium. — Ce sel — qui ne paraît pas avoir encore été décrit — est d'une grande insolubilité dans l'eau; il est blanc et amorphe. On peut en utiliser la production, pour caractériser l'indium, en ajoutant — sur lame de verre — à 1 goutte de A, 1 goutte d'acide iodique à 10% ou d'une solution, saturée à froid, d'un iodate alcalin; un précipité blanc, compact, se produit; il est soluble dans ClH.

On peut, aussi, diluer 1 goutte de A dans un peu d'eau et ajouter le réactif iodique qui produira un trouble blanc très marqué.

La formation de cet iodate d'indium pourrait être utilisée pour un dosage gravimétrique, iodatométrique ou néphélémétrique d'indium.

Ajoutons, pour terminer, qu'une goutte de A, répartie dans une goutte de solution saturée d'acétate de sodium, fournit, par addition de 1 ou 2° d'une solution de SH<sub>2</sub>, le précipité jaune rougeâtre, bien connu, de sulfure d'indium.

<sup>(2)</sup> La possibilité d'obtenir, par la calcination de nombreux dérivés de l'indium, l'oxyde correspondant, permet de généraliser ce mode de caractérisation de l'indium libre ou combiné.

En outre, le même liquide A peut permettre d'obtenir le spectre et la coloration de la flamme caractéristiques de l'indium.

Moins de 5<sup>cs</sup> de ce métal suffisent pour réaliser toutes les réactions qui viennent d'être signalées.

#### CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Comportement asymptotique des fonctions de Mathieu associées pour des paramètres infiniment grands. Note (1) de M. Robert Campbell, présentée par M. Joseph Pérès.

Je considère les solutions de période 2 t de l'équation prise sous la forme réduite

(1) 
$$y^{i} + \left[\alpha + y^{2} - \frac{\gamma(\gamma - 1)}{\cos^{2}x} + k^{2}\sin^{2}x\right]y = 0,$$

quand les paramètres a, v, k sont infiniment grands.

Le cas le plus intéressant est celui où k et  $\nu$  sont infiniment grands et de même ordre. Le paramètre k, défini par des conditions physiques, sera supposé donné en fonction de  $\nu$ ;  $a(\nu)$  inconnu est naturellement à déterminer pour qu'il y ait périodicité. Je pose donc

$$k^{\underline{a}} = \alpha \nu^{\underline{a}} + \beta \nu + \gamma + \frac{\widehat{a}}{\nu} + \dots \qquad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \text{ donaes}),$$

$$\alpha = A \nu^{\underline{a}} + B \nu + C + \frac{D}{\nu} + \dots \qquad (A, B, C, D \text{ inconnus}).$$

On sait, par les travaux de Horn (3) appliqués déjà à l'équation de Mathieu par Ince (3), Goldstein (4) et Jeffreys (5), que le comportement asymptotique cherché est de la forme

(2) 
$$y = \Phi(x)e^{y\omega(x)}(1+\zeta) \qquad \left(\zeta = \frac{f_1(x)}{y} + \frac{f_2(x)}{y^2} + \dots\right);$$

le calcul montre que  $\omega(x)$  ne sera trigonométrique que si A est choisi pour que, si  $\alpha = \theta^2$ ,  $A = -(\theta - 1)^2$ . On a alors pour la dérivée  $\omega'$  le couple de solutions :  $\omega' = \varepsilon \left[ \theta \cos x + (1/\cos x) \right] (\varepsilon = \pm 1)$ .

<sup>(1)</sup> Séance du 21 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> Math. Annalen, 52, 1899.

<sup>(3)</sup> Journ. of the Royal Society of London, 1923.

<sup>(4)</sup> Trans. of the Cambridge Philosophical Society, 23 (1923-1928),

<sup>( )</sup> Prog, of the London Math. Society, 1923.

Ainsi, l'équation admet pour les grandes valeurs de v les deux solutions

$$\begin{aligned} y_1 &= e^{-v\theta - \ln x} \left| \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{4} - \frac{x}{2} \right) \right|^{v - \frac{1}{2}} \times \left| \sin x - \sqrt{s} \right|^{\frac{M}{4} - \frac{1}{2}} \left| \sin x + \sqrt{s} \right|^{-\frac{M}{4} - \frac{1}{2}} \sqrt{\left| \cos x \right|} \, e^{-\frac{\beta}{20} \sin x}, \\ y_1 &= y_1 (-x) \end{aligned}$$
 avec 
$$s = 1 + \frac{1}{\theta}$$
 et

et

(4) 
$$\mathbf{M} = \sqrt{s} \left[ (s - r) \left( \frac{\mathbf{B}}{s} + \beta \right) - \frac{1}{s} \right] \quad (s \leq 0).$$

Cette représentation n'est pas valable au voisinage des valeurs de x telles que  $\sin x = \pm \sqrt{s}$ , ce qui n'a lieu que si  $\theta < -1$ . On pose alors  $s = \sin^2 \varphi$  et, au voisinage de la valeur  $x = \varphi$  par exemple [avec précision si  $(x - \varphi)/\nu$  est négligé, mais  $v(x-\varphi)^2$  grand l'équation admet pour solutions asymptotiques

(5) 
$$y = \omega^{n-\frac{\tau}{2}} e^{\nu\omega(\varphi) - \frac{\tau}{2}\nu\omega^{n}(\varphi + v - \varphi)^{2}} (x - \varphi)^{\frac{\psi(\varphi)}{2}\omega^{n}(\varphi)} - \frac{1}{2},$$

où

$$\psi(x) = B + \beta \sin^2 x + 1 + tg^2 x.$$

Or, l'expression (5), où l'on pose

$$z = \sqrt{-2\nu\omega''(\varphi)}(x-\varphi),$$

est, à un facteur près, la forme asymptotique d'une fonction de Weber, d'ordre  $\psi(\varphi)/2\omega''(\varphi)$ . En remarquant que cette fonction de Weber doit être d'ordre entier N et en utilisant la formule

$$D_N(-z) = (-1)^N D_N(z),$$

on peut prolonger  $y_4$  ou  $y_2$  à travers la valeur  $x = \emptyset$ .

$$\begin{split} &y_{1}(x) = \sin^{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{4} - \frac{x}{2}\right) \cos^{1-\sqrt{2}}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{x}{2}\right) \left|\sin x - \sqrt{s}\right|^{N-1} \left|\sin x + \sqrt{s}\right|^{-N} e^{-k\sin x}, \\ &\overline{y}_{1}(x) = y_{1}(-x); \\ &2^{\circ} \sin + \pi/2 < x < 3\pi/2 : y_{2}(x) = e^{-\pi i \gamma} y_{1}, \quad \overline{y}_{2} = -e^{\pi i \gamma} \overline{y}_{4}; \\ &3^{\circ} \sin 3\pi/2 < x < 5\pi/2 : y_{3} = -y_{4}, \quad \overline{y}_{3} = -\overline{y}_{4}; \\ &4^{\circ} \sin 5\pi/2 < x < 7\pi/2 : y_{4} = -e^{\pi i \gamma} y_{4}, y_{4} = e^{-\pi i \gamma} \overline{y}_{4}. \end{split}$$

Les fonctions paires et impaires sont donc représentées dans ces quatre intervalles respectivement ainsi:

Paires: 
$$\lambda(y_1 + \overline{y_1});$$
 Impaires:  $\mu(y_1 - \overline{y_1});$   $\mu(e^{-\pi t v} y_1 - e^{+\pi t v} \overline{y_1});$   $\mu(e^{-\pi t v} y_1 + e^{+\pi t v} \overline{y_1});$   $\mu(\overline{y_1} - y_1);$   $\mu(\overline{y_1} - y_1);$   $\mu(e^{\pi t v} y_1 + e^{-\pi t v} \overline{y_1}).$ 

On peut déterminer les coefficients  $\lambda$  et  $\mu$  en se servant des expressions obtenues précédemment (°) pour ce  $h_n^{\nu}(\eta)$ , quand  $\eta$  est grand. En remplaçant k par son développement et en utilisant la formule de Stirling, on obtient ainsi, pour  $\lambda$  (et  $\mu$ ) la valeur

$$\lambda = [\Sigma \, \Lambda_N \, C_N^{\nu}(\tau)] \left( \begin{array}{c} 2 \\ 0 \end{array} \right)^{\nu - \frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{2}} e^{-\left(\nu + \frac{1}{2}\beta\right)}.$$

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — Notion d'une portée limite des fils pesants flexibles.

Note de M. P. BILLAUD.

1. Préliminaires. Définitions. — On ne traite ci-dessous que le cas des arcs matériels, dont la section est infiniment petite vis-à-vis de la longueur, n'ayant à supporter que leur propre poids, et bâtis chacun d'un matériau homogène.

De tels arcs sont flexibles s'ils ne manifestent par leur construction aucune résistance à la flexion (voussoirs juxtaposés par des rotules sans frottement, ou chaînons successifs parfaitement articulés).

On sait que le fil tendu prend un équilibre stable (potentiel minimum) et que le fil comprimé ne peut exister qu'en équilibre instable (potentiel maximum); pour ce dernier on peut rendre l'équilibre relativement stable en donnant aux voussoirs des sections d'appui appréciables et planes (minimum de potentiel encadré par deux maxima très voisins); nous supposerons alors que l'arc épaissi permet la définition d'une courbe moyenne, et que cette courbe est confondue avec celle des pressions, d'où la possibilité d'identifier complètement la répartition géométrique des masses avec celle du fil comprimé théorique instable, et de rester dans le cadre fixé ci-dessus. On entendra par arc, dans ce qui suit, le fil théorique ou la courbe moyenne de l'arc épais.

Soumis à des efforts extérieurs uniquement verticaux, ces arcs sont contenus tout entiers dans des plans verticaux.

Le sommet de l'arc, c'est-à-dire le point où sa tangente est horizontale, sera pris comme origine O, en admettant au besoin que la loi géométrique de formation de l'arc permette de définir ce point (cas où le sommet ne pourrait matériellement exister, en raison d'un dépassement des possibilités du matériau).

Dans ces conditions, on peut considérer plusieurs paramètres relatifs à un point M de l'arc.

Paramètres géométriques. — Abscisse x et ordonnée y, les axes étant respectivement la tangente au sommet et la verticale de ce point; s, section normale de l'arc au point M;  $\varphi$ , angle que fait la tangente en M avec l'axe des x;  $\widehat{OM} = \operatorname{arc} a$ .

<sup>(6)</sup> Comptes rendus, 222, 1946, p. 1070.

Paramètres physiques. — p poids de l'arc  $\widehat{OM}$ ; effort intérieur en M; taux de travail  $\tau$  égal au quotient de l'effort par la section et que nous appellerons simplement taux.

Le matériau est caractérisé par son poids spécifique s, son taux limite  $\tau_l$  qu'il est interdit de dépasser (taux de rupture ou taux de sécurité).

- 2. ÉQUATION D'ÉQUILIBRE. On sait que la condition d'équilibre d'un fil pesant est  $d(p/\lg \varphi) = 0$ , soit  $p = k \lg \varphi$ , k étant une constante, ce qui exprime que la composante horizontale de l'effort est constante le long de l'arc.
- 3. CALCUL DU TAUX. Appelons da la longueur du chaînon ou voussoir élémentaire, de point moyen M, et dx et dy les variations de x et y d'un bout à l'autre de cet élément. De  $d(p/\lg \varphi) = 0$ , on tire

$$\frac{dp}{\lg \varphi} - \frac{p}{\lg^2 \varphi} \frac{d\varphi}{\cos^2 \varphi} = 0,$$

soit  $dp = p(d\varphi/\sin\varphi\cos\varphi)$ , l'effort au point M étant égal à  $(p/\sin\varphi)$ , le taux est

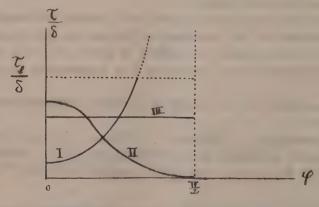
The final eq. 
$$\frac{p}{\sin \varphi}$$
 soit in  $\frac{dp}{s} \frac{\cos \varphi}{d\varphi}$ ;

par ailleurs  $dp/s = \delta da = \delta (dx/\cos \varphi)$ , donc

$$au = \delta \frac{dx}{d\varphi}.$$

4. ÉTUDE DE LA PORTÉE. — L'égalité précédente peut s'écrire  $dx = \tau/\delta \cdot d\varphi$ .

Prenons alors  $\varphi$  comme variable indépendante; c'est une nécessité évidente que p soit une fonction croissante de l'arc a; ainsi p croît entre o et  $+\infty$ , de même que  $tg\varphi$  qui lui est proportionnelle; donc  $\varphi$  croît entre o et  $\pi/2$  le long de l'arc.



Considérons le diagramme  $(\tau/\delta, \varphi)$  et marquons les limites  $\tau/\delta$  et  $\pi/2$  de ces deux grandeurs :

Les variations de  $\tau/\delta$  en fonction de  $\varphi$  pour des arcs en équilibre ne peuvent être représentées sur ce diagramme que par des segments de courbes tels que I, II, III, contenus dans le rectangle formé par les axes et les droites dimites.

D'après les conventions initiales  $\varphi = 0$  à l'origine O, et l'on peut écrire

$$x = \int_0^{\varphi} \frac{\tau}{\delta} d\varphi.$$

Ainsi l'abscisse x est égale à l'aire comprise entre chaque segment de courbe et l'axe des  $\varphi$  et elle est toujours inférieure ou égale à l'aire  $\pi/2 \times \tau_l/2$  du rectangle.

En considérant que l'on peut ajouter à chaque arc ayant une origine O réelle un arc symétrique par rapport à la verticale en O, il apparaît qu'un matériau  $(\tau, \delta)$  développé en arc ne peut franchir une distance horizontale supérieure à  $\mathbf{L} = \pi(\tau_0 \delta)$ .

Nous appellerons L la portée limite du materiau, et  $(\tau_l/\phi) = \gamma$  l'indice de franchissement du matériau, ces caractères étant à préciser dans chaque cas selon le sens exact attribué à  $\tau_l$ .

Cette distance limite ne serait atteinte qu'avec le profil à taux constant  $y = -k \log \cos(x/k)$  et une flèche infinie.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Généralisation des formules d'Olinde Rodrigues et nouvelle représentation des rotations d'Univers. Note (1) de M. ÉMILE DURAND.

Dans une précédente Note (°), nous avons montré que le produit asymétrique  $\varepsilon_{\rho}\varepsilon_{q}$  de 4 matrices de base  $\varepsilon_{\rho}$  conduisait à 16 matrices et que les formes bilinéaires du type  $[l_{\kappa}^{*}\varepsilon_{\rho}\varepsilon_{q}l_{\kappa}] = b_{pq}$  bâties sur ces 16 matrices obéissaient aux relations

$$\Sigma_r b_{pr} b_{qr} = \delta_{pq}$$
 si l'on avait  $[l_K l_K^{\star}] = [l_K^{\star} l_K^{\star}] = 1$ .

Elles peuvent alors représenter les éléments de matrice d'une transformation orthogonale. Voici le tableau des  $b_{pq}(p)$  désigne la ligne; q la colonne).

Si les paramètres  $l_{\kappa}$  sont réels, ces éléments de matrice s'identifient avec les formules d'Olinde Rodrigues (3). Ils se présentent donc comme une généra-

<sup>(1)</sup> Séance du 4 août 1947.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 225, 1947, p. 280.

<sup>(3)</sup> Nous avons précisément choisi les matrices de base pour qu'il en soit ainsi. Pour ces formules, voir, par exemple, Appell, Traité de mécanique, t. II, p. 150.

lisation de ces dernières; pour les rotations spatiales, il suffit de 4 paramètres dont 1 est arbitraire, mais pour une rotation d'Univers il faut 8 paramètres que nous avons condensés en 4 paramètres complexes. Voici les formules qui donnent les  $l_{\rm E} = \rho_{\rm E} e^{i\phi_{\rm E}}$  correspondant à une matrice  $b_{pq}$  donnée :

$$\begin{split} & \rho_1 = \frac{1}{2} \sqrt{-b_{11} - b_{22}^{*3} - b_{33} + b_{41}}, \qquad \varphi_1 = \varphi_4 + \text{arc tg } i \frac{b_{44} - b_{41}}{b_{23} - b_{32}}, \\ & \rho_2 = \frac{1}{2} \sqrt{-b_{11} + b_{22} - b_{33} + b_{44}}, \qquad \varphi_2 = \varphi_4 + \text{arc tg } i \frac{b_{24} - b_{42}}{b_{12} - b_{24}}, \\ & \rho_3 = \frac{1}{2} \sqrt{-b_{11} - b_{22} + b_{33} + b_{44}}, \qquad \varphi_3 = \varphi_4 + \text{arc tg } i \frac{b_{34} - b_{43}}{b_{12} - b_{21}}, \\ & \rho_4 = \frac{1}{2} \sqrt{-b_{11} + b_{22} + b_{33} + b_{44}}, \qquad \varphi_4 = \varphi_4. \end{split}$$

Les paramètres  $l_{\rm K}$  ne sont définis qu'à un facteur de phase près  $\varphi_4$  dont on peut disposer dans chaque cas pour symétriser les formules. Quand le tableau des  $b_{pq}$  est symétrique, on a  $\varphi=o/o$ ; en reprenant le calcul on trouve que l'on doit avoir  $l_4=\sigma$ ,  $\varphi_2$  quelconque et

$$\varphi_1 = \varphi_2 + \arg(i \, b_{14}/b_{12}), \qquad \varphi_3 = \varphi_2 + \arg(-i \, b_{11}/b_{23}).$$

Voici quelques exemples d'application de ces formules :

1º Passage d'un trièdre à un autre trièdre défini par rapport au premier à l'aide des angles d'Euler  $\psi$ , 0,  $\varphi$ . On obtient les paramètres bien connus d'Olinde Rodrigues

$$l_1 = \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\varphi - \psi}{2}, \qquad l_2 = -\sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\varphi - \psi}{2},$$
 $l_3 = \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\varphi + \psi}{2}, \qquad l_4 = -\cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\varphi + \psi}{2}.$ 

Si l'on change la réprésentation en choisissant des matrices de base  $\nu_{\rho} = \Lambda \varepsilon_{\rho} \Lambda^{+}$  et si  $\Lambda \Lambda^{+} = 1$ , on a  $l_{\kappa} = \Lambda l_{\kappa}$ , avec

On reconnaît au facteur près  $1/\sqrt{2}$  les paramètres de Cayley-Klein.

2° Rotation spatiale dont l'axe a pour cosinus directeurs  $\mu_4$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  et dont la grandeur est  $\theta$ 

$$l_1 = -\mu_1 \sin \frac{\theta}{2}$$
,  $l_2 = -\mu_2 \sin \frac{\theta}{2}$ ,  $l_3 = -\mu_3 \sin \frac{\theta}{2}$ ,  $l_4 = \cos \theta$ .

3º Transformation de Lorentz pure; si l'un des systèmes est animé par rapport à l'autre d'une vitesse de grandeur  $c\beta$  et de cosinus directeurs  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , en posant th $\gamma = \beta$  ( $x_4 = ict$ ), on a

$$l_1 = i\lambda_1 \sinh \frac{\gamma}{2}, \qquad l_2 = i\lambda_2 \sinh \frac{\gamma}{2}, \qquad l_3 = i\lambda_3 \sinh \frac{\gamma}{2}, \qquad l_4 = \cosh \frac{\gamma}{2}.$$

4º Produit des deux transformations précédentes :

$$\begin{split} l_{w} &= -\mu_{w}\sin\frac{\theta}{2}\operatorname{ch}\frac{\gamma}{2} + i\left[\lambda_{w}\cos\frac{\theta}{2} - (\lambda_{u}\mu_{v} - \lambda_{v}\mu_{u})\sin\frac{\theta}{2}\right]\operatorname{sh}\frac{\gamma}{2},\\ l_{s} &= \operatorname{ch}\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\theta}{2} + i\Sigma_{u}\lambda_{u}\mu_{u}\sin\frac{\theta}{2}\operatorname{sh}\frac{\gamma}{2}. \end{split}$$

5º La transformation identique  $b_{pq} = \delta_{pq}$  est donnée par  $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ ,  $l_4 = 1$ .

6° Si l'on effectue sur les coordonnées une transformation orthogonale du type le plus général, définie par les 4 nombres complexes  $l_{\kappa}$ , les nouvelles fonctions  $\psi_{\kappa}'$  de la théorie de Dirac (') sont liées aux anciennes par la relation  $\psi_{\kappa}' = \Lambda \psi_{\kappa}$ , avec

$$\lambda = \sum_{w=1}^{\alpha=3} i \gamma_{w4} L_w + i \gamma_{4234} L_4 + \sum_{w=1}^{\alpha=4} \gamma_{uv} M_w + \gamma_0^* M_4;$$

 $\gamma_{pq}$  désigne les matrices de von Neumann; u, v, w permutation paire de 1, 2, 3;  $2\mathbf{M}_p = l_p + l_p^*$ ;  $2i\mathbf{L}_p = l_p - l_p^*$ ; p = 1, 2, 3, 4:  $\Lambda^{-1}$  s'obtient en changeant les signes de  $\gamma_{wa}$  et  $\gamma_{uv}$ ;  $\Lambda^{+}$  en changeant les signes de  $\gamma_{1234}$  et de  $\gamma_{uv}$ , d'où  $\Lambda^{-} = \gamma_A \Lambda^{-1} \gamma_A$ .

Voici enfin une nouvelle représentation des transformations orthogonales d'Univers qui est linéaire par rapport aux  $l_{\kappa}$  supposés normalisés; avec nos matrices  $\varepsilon_p$  et leurs adjointes  $\varepsilon_p^+$ , on a

$$\varepsilon_{\sigma}^{+} \mathbf{X}^{q} l_{\mathbf{K}}^{\star} = \varepsilon_{q} \mathbf{Y}^{q} l_{\mathbf{K}} \qquad (\mathbf{X}_{\downarrow} = ict),$$

les matrices opérant sur l'indice K des paramètres  $l_{\kappa}^{\star}$  ou  $l_{\kappa}$ , comme il est d'usage en mécanique ondulatoire; en multipliant en avant par  $l_{\kappa}^{\star}\varepsilon_{p}$  et par  $l_{\kappa}\varepsilon_{p}^{\star}$  on obtient respectivement la forme habituelle et son inverse  $X_{p} = \Sigma_{q} b_{pq} Y_{q}$ ;  $Y_{p} = \Sigma_{q} b_{qp} X_{q}$ . En multipliant en avant par l'opérateur  $l_{\kappa}^{\star}\varepsilon_{p} X^{p}$ , puis par l'opérateur  $l_{\kappa}^{\star}\varepsilon_{p}^{\star} Y^{p}$ , on en déduit que  $X_{q}^{q} = Y_{q}^{q}$ .

THERMODYNAMIQUE. — Sur la diffusion thermique dans les liquides. Limites du coefficient de Soret. Note de M. Sybren R. de Groot.

L'effet Soret (¹) (diffusion thermique dans les phases condensées) dans un mélange binaire s'exprime par le flux de matière de l'espèce 1 (en masse par unité de surface et par unité de temps), composé de deux termes dont le premier traduit la diffusion ordinaire et le second la diffusion thermique

(1) 
$$J_i \equiv c_i \, o_i = - \, D_i \, \rho \, \operatorname{grad} n_i - \, D'_i \, n_i \, n_2 \rho \, \operatorname{grad} T,$$

où  $c_1$  est le poids du composant 1 par unité de volume,  $v_1$  une vitesse définie par (1),  $D_1$  le coefficient de diffusion ordinaire,  $\rho = c_1 + c_2$  la densité,

<sup>(4)</sup> Voir Louis de Broglie, L'Électron magnétique, p. 146 à [151; Particules à spin, pp. 66 à 71.

<sup>(1)</sup> Voir S. R. DE GROOT, Thèse, Amsterdam, 1945.

 $n_1 = c_1/\rho$ ,  $D_1'$  le coefficient de diffusion thermique et T la température. Une expression semblable est écrite pour le composant 2

(2) 
$$J_2 \equiv c_2 \rho_2 = -D_2 \rho \operatorname{grad} n_2 - D_2' n_1 n_2 \rho \operatorname{grad} T.$$

De (1) et (2) on déduit pour le flux des diffusions mutuelles

(3) 
$$\frac{J_1}{c_1} - \frac{J_2}{c_2} = c_1 - c_2 = -D_{12} \frac{\operatorname{grad} n_1}{n_1 n_2} - D_{12}' \operatorname{grad} T$$

avec

(4) 
$$D_{12}=D_1n_2+D_2n_1=D_{21}$$
 et  $D'_{12}=D'_{11}n_2-D'_{21}n_1=-D'_{21}$ 

les coefficients de diffusion ordinaire et thermique. A l'état stationnaire, où les flux (i), (2) et (3) s'annulent, on a

(5) 
$$-\frac{\operatorname{grad} \frac{n_1}{n_2}}{\frac{n_1}{n_2}\operatorname{grad} T} = -\frac{\operatorname{grad} n_1}{n_1 n_2 \operatorname{grad} T} = \frac{D'_{12}}{D_{12}} = -\frac{D'_{21}}{D_{21}} = \frac{D'_1}{D_1} = -\frac{D'_2}{D_2} = s,$$

qu'on appelle le coefficient de Soret s.

Dans sa théorie des molécules encagées, K. Wirtz (2) trouve pour un mélange binaire de composants non chargés :

$$(6) s = \frac{Q_{\star}^{\star} - Q_{\star}^{\star}}{kT^2},$$

avec les chaleurs de transport  $Q_1^* = q_{D_1} - q_{A_1}$  et  $Q_2^* = q_{D_2} - q_{A_2}$ , où  $q_D$  est une énergie (positive) qui contrarie le détachement d'une particule de sa position de départ, et où  $q_A$  est l'énergie (positive) nécessaire pour la formation d'un trou à la nouvelle position d'équilibre, où arrive la particule. On a encore la relation thermodynamique pour systèmes à pression uniforme:

$$n_1 \mathcal{Q}_1^{\star} + n_2 \mathcal{Q}_2^{\star} = 0$$

et pour les coefficients de diffusion ordinaire :

$$\frac{d\ln D_i}{dT} = \frac{g_i}{kT^2}$$

et

$$\frac{d\ln D_2}{dT} = \frac{q_2}{kT^2},$$

avec  $q_1 = q_{D_1} + q_{A_1}$  et  $q_2 = q_{D_2} + q_{A_3}$  les énergies d'activation.

On peut toujours faire la convention s > 0, c'est-à-dire que le corps 1 se concentre à la partie froide [cf.(5)]. Si l'on ne connaît pas s, mais bien  $D_1(T)$  et  $D_2(T)$  [ou les mobilités  $U_1(T)$  et  $U_2(T)$ , dont la relation de Fokker-Einstein donne le rapport avec les coefficients de diffusion ordinaire :  $D_1 = kTU_4$  et

<sup>(2)</sup> Phys. Z., 44, 1943, p. 221; K. Wirtz et J. W. Hiby, Phys. Z., 44, 1943, p. 369.

 $D_2 = k TU_2$ , on peut indiquer (8) + (9) comme limite supérieure de s parce que

(10) 
$$q_1 + q_2 = q_{D_1} + q_{A_1} + q_{D_2} + q_{A_2} > q_{D_1} - q_{A_1} - q_{D_2} + q_{A_2} = Q_1^* - Q_2^*,$$

vu que tous les q sont positifs. Donner une limite inférieure de s requiert de nouvelles hypothèses. Envisageons le cas de molécules isotopes. Le rayon effectif de la molécule lourde est en général plus petit que celui de la molécule légère, par suite du fait que les amplitudes des oscillations internes d'une molécule lourde sont plus petites que celles des molécules légères. On peut admettre les hypothèses suivantes (1 est la molécule lourde):

1º  $q_{0_0} > q_{0_0}$ , parce que les molécules lourdes sont en général mieux liées dans leurs cages que les molécules légères, à cause des plus petits rayons géométriques des premiers;

 $2^{\circ}$   $q_{\lambda_i} < q_{\lambda_i}$ , comme suite de la différence des dimensions des trous à former. (On a donc bien s > 0, ce qui veut dire ici que les molécules lourdes se meuvent de préférence vers la partie froide.) Il se peut que les inégalités citées ne soient pas valables pour certains corps et dans certaines circonstances, mais il semble néanmoins que, même pour l'eau où il y a une préférence pour une structure peu serrée aux basses températures et autour de l'isotope lourd (qui a les plus faibles vibrations), les hypothèses ci-dessus ne soient pas infirmées. Avec ces deux hypothèses on a comme limite inférieure de s la valeur absolue de (8) - (9), parce que

$$(11) |q_1-q_2| = |(q_{0_1}-q_{0_2})-(q_{\Lambda_1}-q_{\Lambda_1})| < (q_{0_1}-q_{0_2})+(q_{\Lambda_1}-q_{\Lambda_1}) = Q_1^*-Q_2^*,$$

à cause du fait que les différences entre parenthèses sont positives.

On peut donc estimer l'ordre de grandeur de s, même quand celle-ci n'a pas été mesurée. Il est pourtant plus important pour la théorie des liquides de contrôler la validité des modèles admis (structure quasi cristalline des liquides) et des hypothèses proposées en mesurant s,  $D_t(T)$  et  $D_2(T)$  tous les trois, puisqu'on peut alors tirer les quatre énergies  $q_{u_1}$ ,  $q_{u_2}$ ,  $q_{u_3}$ , des relations (6), (7), (8) et (9).

THERMODYNAMIQUE. — Étude de l'évaporation de l'eau distillée en surface libre et en air calnue. Note (1) de Mme Dhetty Blet et M. Georges Blet, présentée par M. Jean Cabannes.

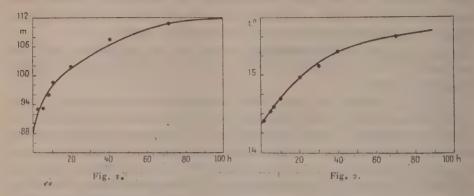
1° Cette étude a eu pour objet l'influence des dimensions des cuves sur la masse d'eau évaporée et la température du liquide.

Les mesures d'évaporation et de température ont porté sur huit cuves métalliques, de hauteurs variables et d'un même diamètre égal à 53mm. Les masses évaporées sont mesurées au demi-milligramme et atteignent, selon les condi-

<sup>(1)</sup> Séance du 4 août 1947.

tions atmosphériques, 100 à 300<sup>ms</sup> à l'heure. Les températures sont mesurées au 1/20° de degré à l'aide d'un thermocouple de très petite dimension, associé à un galvanomètre de grande sensibilité.

2" Pour une même surface, l'évaporation croît avec la hauteur de la cuve (fig. 1). La température de l'eau est uniforme et elle croît avec la hauteur des cuves utilisées (fig. 2).



Si les cuves sont calorifugées, la température est identique pour toutes, donc indépendante de la hauteur.

3° En partant de l'expression classique de Dalton

$$m = A \frac{p_e - p_r}{H} S,$$

m, masse d'eau évaporée; A, constante; H, pression atmosphérique; S, surface d'évaporation;  $p_e$  et  $p_r$  respectivement les tensions maxima de vapeur à la température de la surface de l'eau et à la température du point de rosée, on obtient la relation suivante, reliant la masse d'eau évaporée à la température de l'eau :

$$(2) m = AS \left[ \frac{1}{2} \cdot \frac{10^{0,027\ell_e} - 10^{0,027\ell_m}}{H} + K \left( t_s - t_m \right) \right],$$

m, H et S ayant la même signification que précèdemment; A et K, deux constantes mesurées, respectivement égales à 9,58 mg/cm²/heure et 0,0008 en inverse de degrés centigrades;  $t_e$ ,  $t_m$  et  $t_s$ , températures respectives de l'eau, du thermomètre mouillé et du thermomètre sec.

En posant : m = AS(x + y), x et y représentant respectivement les termes du crochet de l'équation (2), on remarque que cette expression est linéaire en m et x, ce que vérifient pleinement les résultats expérimentaux.

Enfin, en écrivant que le bilan énergétique d'une cuve est nul en régime permanent, on obtient la relation suivante :

(3) 
$$\left(\frac{h}{r} + \alpha\right)(t_s - t_e) = B \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{10^{0.027t_e} - 10^{0.027t_m}}{H} + K(t_s - t_m)\right],$$

h, hauteur de la cuve; r, rayon des cuves; B, constante mesurée égale à 8,17 en degrés centigrades;  $\alpha$ , coefficient numérique mesuré, égal à 1,43 avec  $\alpha = (\gamma + \delta)/(2\beta)$ ;  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\beta$ , coefficients d'échange thermique en calories/cm²/degré/minute, respectivement relatifs à la face inférieure, à la face supérieure et aux parois verticales. En écrivant cette expression (3) sous la forme  $h/r + \alpha = Bf(t_e)$ , on constate qu'elle est linéaire en h et  $f(t_e)$  ce que confirment les résultats expérimentaux.

Remarques. — 1° La masse d'eau étant à une température uniforme n'intervient pas par sa capacité calorifique, mais seulement par le fait que sa conductibilité et les courants de convection dont elle est le siège permettent une égalisation rapide des températures. Une cuve de faible épaisseur, prolongée par un cylindre métallique massif, se comporterait donc de la même manière qu'une cuve normale de hauteur totale identique.

2° Il se peut que la température de l'eau ne soit pas rigoureusement indépendante des dimensions géométriques absolues de la cuve, les courants de convection dans l'air au contact de la surface libre dépendant vraisemblablement de l'étendue de celle-ci, ce qui reviendrait à modifier la valeur de la constante α.

Conclusion. — Le phénomène peut s'interpréter comme suit : la température de l'eau doit se fixer à une température d'autant plus voisine de la température ambiante que la masse d'eau est plus grande, la surface de contact avec le milieu extérieur étant elle-même plus grande, permettant un apport plus considérable de calories de la part de l'air environnant.

PYROTECHNIE. — Sur la relation entre la température des gaz émis par une poudre colloïdale et sa vitesse de combustion. Note de MM. Henri Muraour et Gabriel Aunis, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Nous avons montré, il y a déjà longtemps ('), qu'il existe une relation entre la température absolue des gaz émis par une poudre colloïdale (composée de nitrocellulose, de nitroglycérine et de centralite) et sa vitesse de combustion. Cette vitesse (diminution d'épaisseur des brins en millimètres par seconde sous pression constante de 1000ks par centimètre carré) pouvant être calculée à partir de la température d'explosion T par la formule

$$Log V = 1,37 + 0,27 \left(\frac{T}{1000}\right)$$
.

La température T est ici calculée dans l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est déjà atteint dans la couche de passage en contact avec la poudre. Différents faits expérimentaux nous ont amenés à mettre en doute la validité de cette hypothèse, en particulier les expériences de Libessart.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 187, 1928, p. 289; Chimie et Industrie, vol. 50, 1943, pp. 105-168; Mémorial de l'Artillerie française, 20, 3° fasc., 1946, p. 637.

Des températures plus élevées pourraient être atteintes si la décomposition de la poudre s'effectuait en plusieurs phases, par exemple :

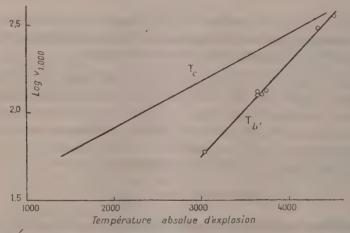
Phase A. —Tout l'azote nitrique est libéré sous forme de NO, le reste de l'oxygène brûle d'abord l'hydrogène, puis le carbone en oxyde de carbone.

Phase B. — Le NO brûle l'oxyde de carbone en acide carbonique. S'il reste du NO libre après oxydation de l'oxyde de carbone (cas des deux premières poudres du tableau A), il oxyde une partie du carbone en CO dans une phase B'.

Phase C. — Le carbone libre réagit sur la vapeur d'eau et l'acide carbonique et l'équilibre thermodynamique s'établit.

Sur le tableau A, annexé à cette Note, nous avons, pour différents types de poudres, indiqué les températures calculées dans ces différentes hypothèses. On remarquera que les températures B et B' sont, pour les poudres froides, très supérieures aux températures calculées dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique, l'écart pouvant atteindre + 1500°. Cet écart serait naturellement nul pour une poudre à très haute température à combustion complète en  $CO_2 + H_2O$ .

On pouvait se demander si, entre la température calculée dans la nouvelle hypothèse, après disparition complète du NO (phase B') et la vitesse de combustion, il existe une relation aussi simple que celle que nous avons trouvée entre la température C (équilibre thermodynamique) et cette même vitesse de combustion. Le graphique ci-joint montre qu'il en est bien ainsi : le log de V



étant ici encore une fonction linéaire de T, ce qui prouve qu'il existe entre les températures B' et C une relation linéaire, comme il est facile de le vérifier sur un graphique. Il en résulte que la vitesse de combustion de la poudre peut être calculée à partir de la température B' (disparition du NO) par la formule

$$Log V = 0.13 + 0.54 \left(\frac{T_{B'}}{1000}\right).$$

Remarquons en terminant que les hypothèses formulées permettent de comprendre comment la combustion des poudres froides peut, dans certaines conditions, donner naissance à un dépôt de carbone plus abondant que celui que faisait prévoir le calcul exécuté dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique.

Le poids de carbone libre pour 100s de poudre dans la phase B' peut être calculé à partir de la température dans la phase B' par la formule

$$G \% = 72.5 - 15.4 \left( \frac{T_{B'}}{1000} \right)$$

TABLEAU A.

	Poudre utilisée.							
	Nitrocellu		Nitro- glycérine	Centra- lite				
Non	taux d'azote.	(%).	(%).	(%).	$T_{\Lambda'}$ .	T <sub>B</sub> .	TB'.	• Те.
1	. 11,7	, 60	20	20	1768	2557	3029	1496
2	. 12	43,6	43,1	13,3	1798	3464	3687	2726
3	. 11,7	64,4	27,4	8,2	1688	36	643	2698
4.,	. 11,7	68,6	24,7	6,7	1660	3. / 30	637 .	2750
5	. 12,6	62	. 28	10 .	1737	3	737	2801
6	. 12	50 ', ·	50 ' · · ·	0	1698	4	328	4117
7	. 12	40	6o	0.40	1713	4	511 ' '	4356

A partir de la poudre n° 3, la proportion d'oxyde de carbone est suffisante pour réduire entièrement le NO. Les deux phases B et B' sont donc remplacées par une seule que nous désignerons par B' puisqu'elle correspond à la disparition complète du NO.

Pour la poudre la plus froide, le dépôt de carbone peut, dans la phase B', représenter 26 % du poids de la poudre.

ÉLECTRONIQUE. — Pouvoir émissif secondaire vrai des métaux. Note de M. PIERRE PALLUEL, présentée par M. Camille Gutton.

La détermination expérimentale directe d'une relation simple entre le pouvoir émissif secondaire d'un métal et son ionisation par un faisceau d'électrons primaires est rendue difficile, à basse énergie, par la complexité des facteurs liés à la pénétration des rayonnements primaire et secondaire. à haute énergie par l'importance croissante de la composante rediffusée.

Des mesures simultanées, à énergie primaire élevée, des coefficients d'émission secondaire totale à et de rediffusion r permettent de définir une quantité  $s=\delta-r$  qui représente avec une approximation satisfaisante la composante due à l'ionisation. En déduisant de s un terme correctif dû à l'ionisation en retour par les rediffusés, il est possible d'exprimer un pouvoir émissif secondaire vrai  $\sigma$ , correspondant à l'ionisation par le seul passage du faisceau primaire.

Une évaluation précise du terme correctif devrait être basée sur la connaissance exacte des distributions des vitesses et des directions dans le faisceau rediffusé, ainsi que des rapports de ces facteurs avec le pouvoir émissif. A défaut, une solution approchée de cette estimation consiste à supposer le faisceau rediffusé doué d'une émergence normale à la surface et d'une énergie moyenne  $E_r$  différant de l'énergie primaire  $E_p$  par un coefficient  $\theta = (E_r/E_p)$ . Ce coefficient, inférieur à 1, est fonction de la nature du métal et de l'énergie primaire, mais, selon des résultats de P. B. Wagner (†), peu variable avec ces facteurs, et de l'ordre de 0,8.

A haute énergie, où r tend vers une valeur constante caractéristique ( $^2$ ), les relations entre s et  $\sigma$  prennent la forme simple suivante :

$$\begin{cases} \sigma_{\mathbf{E}_p} = s_{\mathbf{E}_p} - r \, \sigma_{\theta \, \mathbf{E}_p}, \\ \sigma_{\theta \, \mathbf{E}_p} = s_{\theta \, \mathbf{E}_p} - r \, \sigma_{\theta^{\circ} \, \mathbf{E}_p}, \\ & \dots, \end{cases}$$

d'où

(2) 
$$\sigma_{\mathbf{E}_p} = s_{\mathbf{E}_p} - r s_{\theta \mathbf{E}_p} + r^2 s_{\theta^* \mathbf{E}_p} - r^3 s_{\theta^* \mathbf{E}_p} + \dots,$$

relation exprimant le pouvoir émissif secondaire vrai  $\sigma$  en fonction de r et d'une suite dévaleurs de s=2-r. Cette série converge rapidement pour les éléments légers (r petit). Pour les éléments lourds, un nombre élevé de termes devient nécessaire, ce qui impose des valeurs de  $E_p$  assez élevées pour que les relations du type (r) restent valables.

Le calcul précédent a été appliqué jusqu'à  $E_p = 20000$  eV à une série d'éléments : C, Ca, Cr, Ni, Fe, Ge, Ag, Sn, Ta, W. La relation obtenue  $\sigma = f(E_p)$ , exprimée en coordonnées logarithmiques, présente, à partir de 5000 eV environ, une variation linéaire dont la pente est égale à -1. Par suite, la fonction cherchée est de la forme  $\sigma = k/E_p$ .

Ce résultat est en accord avec une expression théorique calculée par R. Bruining (3):  $\sigma = K$ .  $a/2\alpha E_p$ , où K est une constante représentant le pouvoir ionisant pour la substance considérée,  $\alpha$  un coefficient d'absorption des électrons secondaires et a le coefficient d'absorption de l'énergie primaire défini par la loi de Whiddington. D'après cette loi, la quantité d'énergie cédée par le faisceau primaire par unité de longueur dans la substance est inversement proportionnelle à l'énergie incidente. Le résultat précédent justifie ainsi, dans le cas des métaux et pour les énergies utilisées, l'application de la loi de Whiddington et la conception d'une épaisseur efficace délivrant la quasi-totalité du rayonnement secondaire vrai. La vérification d'une correspondance numérique entre les résultats théoriques et expérimentaux reste subordonnée à une connaissance

<sup>(</sup>i) Phys. Rev., 35, 1930, p. 98.

<sup>(2)</sup> P. PALLUEL, Comptes rendus, 224, 1947, p. 1492.

<sup>(3)</sup> Die Sekundäremission fester Körper, Springer, Berlin, 1941.

plus précise des facteurs intervenant dans le calcul de Bruining et dans les théories de Thomson et de Bethe pour l'ionisation.

Le parallélisme observé entre les représentations logarithmiques des courbes  $\sigma = k/E_p$  relatives à différents métaux contraste avec la divergence de celles représentant les variations du coefficient d'émission secondaire total, pour lésquelles P.-L.Copeland (\*) et R. Warnecke (\*) avaient noté des différences en relation avec le numéro atomique. La présente constatation montre que, comme prévu (²), les divergences en question sont à attribuer essentiellement à l'effet de la composante rediffusée. C'est seulement lorsque celle-ci est très faible, c'est-à-dire pour les éléments les plus légers, que l'émission secondaire totale  $\hat{c}$  se rapproche d'une variation en  $k/E_p$ .

D'une manière générale, à est approximativement représenté aux énergies primaires élevées par une expression de la forme :

$$\delta = r + \left(\mathbf{I} + \frac{r}{\theta}\right) \frac{k}{\mathbf{E}_p}.$$

CHIMIE APPLIQUÉE. — Le gonflement des mortiers de plâtre. Note de M. Louis Chassevent, présentée par M. Pierre Jolibois.

Nous avons mesuré, au moyen de l'appareil décrit précédemment (¹), les gonflements qui accompagnent le durcissement de mortiers préparés en mélangeant 100<sup>5</sup> de plâtre semi-hydraté avec 40 à 100<sup>5</sup> d'eau et 0 à 165<sup>5</sup> de sable fin de rivière (grains de 0,2 à 1<sup>mm</sup> de diamètre).

Nous avons ainsi constaté que:

1° Les gonslements résultant de l'hydratation totale du platre ont varié de 1,2 à 5<sup>mm</sup> par mètre suivant la composition de ces mortiers.

2º L'addition de sable à une pâte de plâtre et d'eau a pour effet de réduire la contraction au début de l'épaississement. Il en résulte que le gonflement apparaît plus tôt avec les mortiers qu'avec la pâte ne contenant pas de sable, surtout lorsque celle-ci est très fluide, ainsi que le montre la figure ci-après.

3° Le gonflement des mortiers n'est pas proportionnel au poids de plâtre réhydraté par unité de volume du mortier durci, fait déjà signalé par MM. Cocagne et Manley (²). Ainsi des mortiers contenant tous après durcissement 856<sup>5</sup> de gypse par litre avaient gonflé, suivant les proportions de sable et d'eau, de 2,6 à 4<sup>mm</sup>,9 par mètre lorsque les mortiers avaient été recouverts d'eau et de 1,2 à 3<sup>mm</sup>,9 lorsque les mortiers n'avaient pas été recouverts d'eau.

4º Le goussement des mortiers de platre dépend essentiellement du rapport

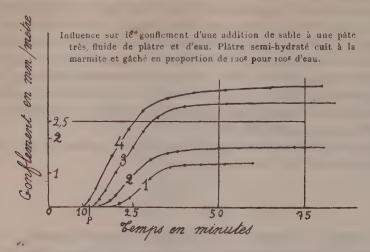
<sup>(4)</sup> Phys. Rev., 46, 1934, p. 167.

<sup>(5)</sup> L'Onde électrique, 16, 1937, p. 524.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 225, 1947, p. 243.

<sup>(2)</sup> Revue des Matériaux de construction, 1946, p. 118.

du poids de plâtre au poids d'eau de gâchage et par conséquent de la quantité de liant qui s'est hydraté par unité du volume compris entre les grains de sable.



Composition de la pâte.

		Platre,	Eau.	Sable.	
Courbe	1.,	120g	100g	, og )	pas recouvertes
>>	2	120		120	d'eau.
>> :	3	. 120 17.	IÓÓ	0 . )	recouvertes
>>	4	. 120	100	120	d'eau.

5° Pour un même rapport du poids de plâtre au poids d'eau de gâchage, la différence entre le gonflement du mortier et celui de la pâte ne contenant pas de sable a été généralement inférieure à 30 %. Cette différence paraît être due à ce que l'addition de sable réduit la contraction des pâtes très fluides pendant les premières minutes de l'épaississement.

Comparaison des gonflements de mortiers et de pâtes sans sable.

Rapports (en poids).		Gonflements (en mm/m).			
Platre Eau		Pates recouvertes d'eau.	Pates non recouvertes d'eau.		
1,20	1,00	. 3,70	······································		
1,20	, 10,000 of other conse	3,05	1,1,32		
1,28		. 3,45	1,80		
1,28	0	. 3,10	1,50		
1,78	1,16	. 4,35	2,50		
1,78	0		2,30		
2,20	1,00	3,73	3,00		
2,20	0	4,11			
2,50	r,65	4,90	3,91		

En résumé, le gonflement qui accompagne le durcissement des mortiers de plâtre peut être assimilé à la dilatation d'un squelette formé par le liant hydraté entre les grains de sable. Le gonflement de ce squelette poreux dépend non pas de sa masse, mais de sa compacité et, par conséquent, du rapport du poids de plâtre au poids d'eau de gâchage du mortier.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action réductrice et condensatrice de la potasse benzylique sur la méthyl-4 pentanone-2. Note de M<sup>110</sup> Norle Épinay et M. Pierre Mastagli, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme l'a montré l'un de nous (1), la potasse benzylique exerce sur les cyclanones une influence réductrice et condensatrice. Il était donc intéressant d'étendre cette réaction aux cétones linéaires. Nous avons appliqué notre méthode à une cétone bien connue : la méthyl-4 pentanone-2. En ce cas, on obtient comme produits finals deux alcools différents, selon qu'un ou deux radicaux benzyles se condensent sur la cétone de départ.

Ce sont le méthyl-5 phényl-1 hexanol-3, C13 H20 O,

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHOH.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>3</sub>,

et le méthyl-5 phényl-1 benzyl-4 hexanol-3, C20 H20O,

 $C_6H_5$ ,  $CH_2$ ,  $CH_2$ , CHOH,  $CH(CH_2, C_6H_5)$ ,  $GH(CH_3)CH_3$ .

Partie expérimentale...— On chausse à ébullition 1008 de méthyl-4 pentanone-2 avec 2048 d'alcool benzylique et 918 de potasse sèche, dans un ballon de cuivre surmonté d'un réfrigérant à reslux. On maintient l'ébullition pendant 4 heures. On laisse refroidir. On extrait au benzène les produits organiques. On sèche sur sulfate de sodium anhydre et l'on distille. On isole ainsi sous 12mm jusqu'à 1100 la méthylpentanone n'ayant pas réagi et une partie de l'alcool benzylique de départ. On a un palier important entre 1400 et 1600. Le reste du produit est brutalement distillé jusqu'à 2700. Cette partie cristallise dans le récepteur, la partie qui passe entre 1400 et 1600 sous 12mm est redistillée et l'on obtient un palier constant à 1510 sous 15mm.

Ce corps purifié est l'alcool méthyl-5 phényl-1 hexanol-3. Ses constantes sont :  $\dot{E}_{15}$  151°,  $n_B^{2^4}$  1,5010,  $D_L^{2^4}$  0,940.

Pour prouver sa structure, nous avons refait ce corps par synthèse. La condensation de l'aldéhyde benzoïque en milieu alcalin conduit à la méthyl-5 phényl-1 hexène-1 one-3. Les constantes de cette cétone sont (2):  $C_{13}$   $II_{16}$  O,  $\acute{E}_{18}$   $^{1}66^{\circ}$ ,  $n_D^{2}$   $^{2}$   $^{1}$ ,5540,  $D_4^{20}$  0,979; dinitrophénylhydrazone F 139°.

Le corps hydrogéné en présence du nickel Raney à 90° sous 60 atmosphères est transformé en cétone saturée : la méthyl-5 phényl-1 hexanone-3 déjà décrite par Senderens (\*). Il possède les mêmes constantes : D<sub>1</sub>° 0,9620, É<sub>700</sub> 266°, 7,  $n_{\rm B}^{2}$  1,4960.

<sup>(1)</sup> P. Mastagli, A. Charreire et P. Lambert, Comptes rendus, 221, 1945, p. 749.

<sup>(2)</sup> C. V. Gheorghiu et B. Arventiew, Jour. prakt. Chemie, 118, 1928, pp. 295-302.

<sup>(\*)</sup> SENDERENS, Bull. Soc. Chim., 4° série, 9, 1911, p. 952.

Senderens signale qu'il n'a pas pu obtenir de dérivés cristallisés. Nous avons cependant pu faire sa dinitrophénylhydrazone F127°. Cette cétone hydrogénée par le sodium et l'alcool donne l'alcool obtenu dans notre condensation et fixe ainsi sa structure.

Nous espérions obtenir ce dernier alcool par hydrogénation catalytique sur nickel Raney de la cétone correspondante. En fait, si l'on élève la température, on hydrogène le noyau benzénique avant de réduire complètement la fonction cétone. C'est ainsi que nous avons obtenu, en hydrogénant à 180° sous 90 atmosphères l'alcool cyclanique correspondant : le méthyl-5 cyclohexyl-1 hexanol-3. C<sub>43</sub> H<sub>25</sub> O: É<sub>18</sub> 149°,  $n_D^{26}$  1,4690,  $D_4^{26}$  0,896.

Une hydrogénation plus poussée, à 240° sous 250 atmosphères, conduit au carbure cyclanique : le méthyl-5 cyclohexyl-1 hexane  $C_{13}H_{26}$ :  $E_{760}$  230°,  $n_D^{22}$  1,4480,  $D_4^{19,5}$  0,814.

Le deuxième corps obtenu dans la condensation est un alcool solide fondant à 130°. Oxydé, il fournit une cétone dont le point de fusion est 118°. Nous pouvons lui attribuer probablement la constitution du méthyl-5 phényl-1 benzyl-4 hexanol-3.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la condensation de l'acide phénylpyruvique avec la benzylméthylcétone. Note de M. Paul Cordier, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant nos recherches sur la réactivité de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis des cétones, nous avons examiné le comportement de cet acide α-cétonique avec la benzylméthylcétone.

I. En milieu alcalin (soude, potasse) et en solution hydroalcoolique, l'acide phénylpyruvique se condense moléculairement avec la benzylméthylcétone pour donner un acide alcool cétonique. Il est possible théoriquement de prévoir trois modes de condensation selon la mobilité envisagée d'un hydrogène du groupement > CH<sub>2</sub> de l'acide α-cétonique, des groupements > CH<sub>2</sub> ou — CH<sub>3</sub> de la cétone : d'où les trois schémas hypothétiques :

$$C_6 \overset{\cdot}{H_5}. \overset{\cdot}{CH}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CO} \overset{\cdot}{OH} \overset{\cdot}{C_6} \overset{\cdot}{H_5}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{C(OH)}. \overset{\cdot}{CO} \overset{\cdot}{OH} \overset{\cdot}{OH} \overset{\cdot}{C_6} \overset{\cdot}{H_5}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO} \overset{\cdot}{C} \overset{\cdot}{H_5} \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CH_2} \overset{\cdot}{C_6} \overset{\cdot}{H_5}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CH_2}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}{CO}. \overset{\cdot}$$

Les propriétés du corps isolé nous laissent penser que celui-ci doit répondre au schéma (III).

En principe, nous avons isolé le composé dans les conditions suivantes: « Nous avons mis en contact une molécule d'acide phénylpyruvique avec une molécule de benzylméthylcétone en milieu homogène hydro-alcoolique et en présence de deux molécules de soude ou de potasse; au bout de 7 jours nous avons acidifié le mélange et, après extraction éthérée, nous avons isolé les composés acides au moyen du bicarbonate de potassium; l'acidification de la solution alcaline donne un précipité résineux qui ne tarde pas à cristalliser. Le produit ainsi obtenu est constitué par un mélange de l'acide formé au cours de la condensation et d'acide phénylpyruvique ainsi qu'en témoigne la coloration bleue intense obtenue en solution alcoolique avec le perchlorure de fer. Nous avons réalisé la séparation des deux corps en utilisant la propriété de l'acide α-cétonique de donner une combinaison avec le bisulfite de sodium (¹). Le mélange acide se dissout dans une solution concentrée de sulfite

<sup>(1)</sup> Mile Hemmerle, Thèse de Doctorat en Pharmacie, Paris, 1917, p. 12.

neutre de sodium, mais peu à peu apparaît un précipité formé par le sel de sodium de l'acide cherché peu soluble dans l'eau. Ce sel, isolé par filtration, est redissous dans l'eau chaude; par acidification on obtient l'acide que l'on peut purifier à nouveau par dissolution dans le benzène à l'ébullition et cristallisation à froid.

Le produit ainsi obtenu ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer; le rendement est de l'ordre de 40 %. Ce corps répond analytiquement à la composition  $C_{18}H_{18}O_4$ , F 128°. Il est peu stable en milieu alcalin et se décompose en régénérant l'acide phénylpyruvique et la benzylméthylcétone. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool à 95°, l'éther, insoluble dans le benzène à froid, très soluble à chaud.

II. Chauffé en milieu acétique avec de l'acide chlorhydrique, l'acide obtenu donne naissance à un composé neutre cristallisant en belles aiguilles incolores, F 102°; l'analyse, ses propriétés correspondent à la structure d'une lactone  $C_{18}H_{44}O_2$  représentée par l'un des schémas (IV) ou (V):

Il y a donc, à partir de l'acide alcool cétonique initial, déshydratation et lactonisation aux dépens de la fonction acide et de l'oxhydrile énolique dérivé de la fonction cétone.

Sous l'action des alcalis la lactone donne un acide éthylénique de formule  $C_{18}H_{16}O_3$ , F 130°, de structure (VI) ou (VII):

$$C_6H_5$$
.CH=C.COOH  
 $C_6H_5$ .CH=C.COOH  
 $C_6H_5$ .CH.CO.CH<sub>2</sub>  
 $C_6H_5$ .CH.CO.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

Nous retrouvons au cours de cette étude une analogie avec l'acide alcool cétonique obtenu par condensation de l'acide phénylpyruvique avec l'acétophénone (2), ce corps donnant naissance à une lactone jaune de contitution

$$C_6H_5$$
,  $CH=C$ — $CO$ 
 $CH=C$ ,  $C$ - $H$ 

Dans le but de préciser la structure de l'acide éthylénique nous avons étudié l'action de l'hypochlorite de sodium et de l'hypobromite de sodium, réactifs qui, comme on le sait, transforment le groupement — CO.CH<sub>3</sub> en acide avec formation de chloroforme ou de bromoforme. Cette réaction a été utilisée par nous avec profit dans le cas des composés obtenus à partir des acides résultant de la condensation de l'acétone avec les acides benzyl (3) et phénylpyruvique (4).

<sup>(2)</sup> P. Cordier, Comptes rendus, 202, 1936, p. 1440.

<sup>(\*)</sup> P. Cordier, Comptes rendus, 186, 1928, p. 870; These Doc. ès Sciences Phys. Paris, 1931, p. 29.

<sup>(4)</sup> P. Cordier, Comptes rendus, 209, 1939, p. 49.

Dans le cas particulier examiné nous n'avons pas observé de formation de chloroforme ou de bromoforme et nous n'avons pas isolé de diacide correspondant. Nous pensons donc que l'acide éthylénique doit avoir une structure répondant au schéma (VII); il s'ensuit que nous devons admettre pour la lactone le schéma (V) et pour l'acide alcool cétonique initial le schéma (III).

III. Sous l'action de l'acide sulfurique concentré à une température de 40-45°, l'acide alcool cétonique (III) se dégrade avec départ de H.COOH, c'est-à-dire de CO+OH<sub>2</sub>, et il se forme une β-dicétone de structure probable C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F 58-59°, à côté d'un peu de lactone (V). Nous avons séparé les deux corps par différence de solubilité dans l'alcool éthylique, la lactone étant beaucoup moins soluble, et aussi en utilisant la propriété de la β-dicétone de donner avec les sels de cuivre, par exemple l'acétate de cuivre, une combinaison cuivrique violette insoluble dans l'eau et dans l'alcool et décomposable en milieu chlorhydrique concentré avec régénération de la β-dicétone. Ce corps donne en solution alcoolique une intense coloration rouge bordeaux.

Cette action de l'acide sulfurique confirme la structure d'acide \alpha-alcool du composé étudié.

GÉOPHYSIQUE. — Le spectre de l'hélium ionisé He II dans l'aurore boréalc. Note (1) de M. René Bernard, présentée par M. Jean Cabannes.

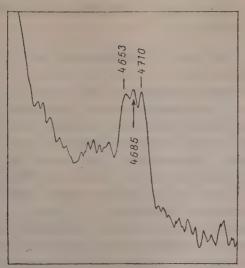
Comme je l'ai déjà signalé autre part (²), le spectre de la base des aurores a un caractère très simple; en dehors des raies verte et rouge de OI, il contient presque exclusivement des radiations attribuables aux bandes  $N_2$  (1P),  $N_2$  (2P) et  $N_2^*$  de la molécule d'azote. La limite supérieure des manifestations aurorales se distingue au contraire par un spectre plus riche, caractérisé essentiellement par le renforcement des bandes  $N_2$  ( $A \rightarrow X$ ), dites bandes de Vegard-Kaplan, et de la radiation NI (²P  $\rightarrow$  <sup>4</sup>S),  $\lambda = 3466.5$  Å. On y observe également des anomalies d'intensité qui affectent les bandes les plus intenses. A la base des aurores, par exemple, la bande  $N_2^*$  (3,1),  $\lambda = 4653$  Å est toujours nettement plus faible que sa voisine  $N_2^*$  (2,0),  $\lambda = 4710$  Å; c'est aussi la répartition qu'on observe lorsqu'on excite de l'azote par choc électronique. Les régions les plus élevées de l'aurore donnent par contre des spectres sur lesquels  $N_2^*$  (3,1) apparaît aussi intense que  $N_2^*$  (2,0), et cette augmentation d'intensité s'explique par une coïncidence avec la bande  $N_2$  ( $\Lambda \rightarrow X$ ) (4,16) située à  $\lambda = 4652$  Å, ellemême très exaltée en altitude.

Entre les deux bandes précitées,  $\lambda = 4710 \,\text{Å}$  et  $\lambda = 4653 \,\text{Å}$ , une nouvelle radiation intense apparaît (figure). Sa longueur d'onde, déterminée à partir de

<sup>(1)</sup> Séance du 4 août 1947.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 208, 1939, p. 1831.

12 mesures, a été trouvée égale à  $\lambda = 4685 \, \text{Å}$ . Aucune autre interprétation plausible ne se présentant, j'ai attribué cette nouvelle radiation à l'hélium ionisé.



Le premier terme de la série He II a en effet pour longueur d'onde  $\lambda = 4685, 8\,\text{Å}$ . Le second terme pourraitêtre observé; il a pour longueur d'onde  $\lambda = 3203, 16\,\text{Å}$ , malheureusement mon spectrographe en verre uviol absorbait cette radiation, je n'ai donc pas pu vérifier sa présence dans l'aurore. Il convient cependant de signaler que Vegard, travaillant avec un spectrographe de quartz, a relevé la présence d'une radiation  $\lambda = 3203, 7\,\text{Å}$ , plus intense que ses voisines et qui pourrait bien être, au moins partiellement, attribuée à He II (tableau ci-dessous).

HeII		
λ cal.	λ aurore.	Observations.
4685,16 · 3203,16	4685 3203,7	Invisible à la base, très renforcée au sommet (Vegard), plus intense que les voisines, interprétée N <sub>2</sub> (A → X)(1,9) ou (7,13).

L'observation isolée de la radiation  $\lambda = 4685$  Å ne constitue évidemment pas une preuve de la présence de l'hélium ionisé dans la haute atmosphère, mais elle complète admirablement celle des raies HeI exposée dans une Note précédente ( $^{8}$ ).

Ainsi, le spectre des parties les plus élevées des manifestations aurorales se caractérise par trois faits saillants :

- 1° un renforcement considérable des bandes de Vegard-Kaplan  $N_2(\Lambda \rightarrow X)$ ;
- 2" un renforcement parallèle de la radiation  $NI(^2P \rightarrow ^*S)$  de l'azote atomique ;
- 3° l'apparition d'une radiation  $\lambda = 4685 \text{ Å qui}$ , vraisemblablement, doit être attribuée à l'hélium ionisé.

<sup>(3)</sup> R. Bernard, Comptes rendus, 225, 1947, p. 352.

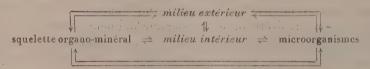
OCÉANOGRAPHIE. — Sur la teneur en oxygène dissous du milieu intérieur des vases fluvio-marines. Note (1) de M. CLAUDE FRANCIS-Bœuf, transmise par M. Charles Pérez.

La vase (dépôt actuel matin et fluvio-marin) peut être considérée comme constituée de trois phases (2):

- 1º Phase organo-minérale, et milieu solide (= squelette);
- 2º Phase aqueuse (+ de nombreux ions) ou milieu intérieur;
- 3º Phase vivante (microorganismes planctoniques et benthiques et bactéries). En poids, milieu solide et milieu liquide s'équilibrent sensiblement.

Les vases marines, en dehors de la zone intercotidale, sont constamment submergées : or, l'estran n'est que très rarement constitué par de la vase. Par contre la slikke des estuaires est presque toujours vaseuse. Les recherches in situ y sont donc beaucoup plus aisées.

Mais, dans l'un et l'autre cas, il existe des échanges et des interactions entre les différentes phases constituantes et entre celles-ci et le milieu extérieur (eau de mer ou eau d'estuaire) que l'on pourrait tenter de schématiser ainsi :



L'étude de ces échanges et interactions peut permettre d'analyser l'évolution du sédiment global, tout au moins tant qu'il demeure un dépôt subaquatique. Un aspect de cette étude réside dans la mise en évidence des caractéristiques particulières du milieu intérieur (teneur en sels dissous, teneur en gaz dissous, concentration en ions hydrogène, potentiel d'oxydoréduction, etc.) comparées à celles du milieu extérieur.

Les auteurs russes et allemands ont, il y a longtemps déjà, souligné que les vases constituaient un milieu essentiellement réducteur caractérisé par l'existence de sulfure de fer et de matière organique en voie de décomposition (3). Plus récemment H. B. Moore (4) signalait que l'eau interstitielle des vases de la Clyde ne contenait pas d'oxygène dissous et que l'oxygène dissous

<sup>(1)</sup> Séance du 18 août 1947.

<sup>(2)</sup> C. Francis-Boruf, Ann. Inst. Océanogr., 3° série, 23, 1947, pp. 143-344; C. R. Sess. extraord. Soc. Belges Géol., Bruxelles, 1947, pp. 174-185. Cette division en trois phases semble être un mode d'expression plus complet que celui utilisé précédemment (J. Bourcart et C. Fancis-Boeuf, La vase (Actual. scient., Hermann, 1942).

<sup>(3)</sup> K. Andree, Geologie des Meeresbodens, 11, Leipzig, 1920.

<sup>(\*)</sup> Journ. Mar. Biol. Assoc., 2° série, 17, 1931, pp. 325-358.

dans les eaux de submersion était même rapidement absorbé. K. M. Ström (5) montrait que les vases des fjords norvégiens appauvrissaient les eaux en oxygène et allaient jusqu'à produire de l'hydrogène sulfuré, à condition que les eaux soient immobiles et donc peu aérées. Waksman et Hotchkiss (6), puis D. Q. Anderson (7), ont enfin déterminé, pour certaines vases marines, ce qu'ils appellent la Biochemical oxygen demand (ou B. O. D.), qu'ils considèrent en partie comme une mesure de la quantité de matière organique (pouvoir réducteur), en partie comme une mesure d'activité biologique.

L'étude du milieu fluvio-marin m'a permis de constater (²), avec d'autres chercheurs d'ailleurs, que les eaux du milieu extérieur étaient toujours oxygénées et même parfois sursaturées, à condition que l'estuaire ne soit pas pollué par des déversements d'origine humaine (ports, égouts, usines, etc.). Il est bon d'ajouter que les eaux d'estuaire sont, de la surface au fond, presque constamment en mouvement par suite des courants de marée et, donc, renouvelées. On pouvait se demander dans quelles conditions on passait d'un milieu extérieur, riche en oxygène, au milieu intérieur des vases.

Dans le but d'éclaircir ce point j'ai effectué des mesures d'oxygène dissous dans le milieu intérieur des vases de la slikke de la Penzé (Finistère), plus précisément au niveau de la cale Saint-Yves, c'est-à-dire près de l'embouchure, où les caractéristiques physicochimiques marines sont très peu modifiées en été (juillet) (²).

On sait que les vases de la slikke possèdent une pellicule superficielle de quelques millimètres d'épaisseur, généralement jaunâtre, riche en algues unicellulaires et particulièrement en Diatomées. Il eût été étonnant que le milieu intérieur de cette pellicule soit complètement dépourvu d'oxygène. Comme l'indiquent les résultats qui suivent, on voit, en effet, que la quantité d'oxygène dissous qu'il contient est encore importante.

Eau du milieu	Niveau voisin		Niveau voisin	Eau du milieu
intérieur.	de la basse mer-		de la haute mer.	extérieur.
Oxygène cm <sup>3</sup> /l	3,92	4,27	4,41	9,24

Par contre, dès que l'on dépasse, en profondeur, les quelques millimètres de la pellicule superficielle, le milieu intérieur de la vase est totalement dépourvu d'oxygène, ainsi que j'ai pu m'en rendre compte par de nombreux dosages, à des profondeurs variées.

Il me semble donc possible de conclure, que le milieu intérieur des vases d'estuaire ne contient pas d'oxygène dissous libre, mais que, par contre, la pellicule

<sup>(5)</sup> Norske Videnskaps-Akad. i Oslo, 1 Mat-Naturv. Klasse, nº 7, 1936.

<sup>(6)</sup> Journ. of Mar. Research., 1, 1937, p. 101.

<sup>(7)</sup> Journ. of Mar. Research., 11, 1940, p. 229.

superficielle de ces vases est le siège, tout au moins pendant le temps où elle est à découvert, d'une activité biologique (photosynthétique) qui compense, en partie, le grand pouvoir réducteur de ces sédiments organiques et la consommation d'oxygène par les Bactéries. La pellicule superficielle des vases (et leur milieu intérieur) forment donc un écran, ou, si l'on préfère, une zone de passage sous-saturée, entre le milieu extérieur riche en oxygène (sursaturé), et le milieu intérieur de la grande masse des dépôts vaseux, d'où l'oxygène est absent.

PHYSIOLOGIE. — Méthode de mesure de la pression artérielle de l'artère pulmonaire chez l'Homme par les rayons X (Kiné-densigraphie). Note (1) de M. MAURICE MARCHAL, présentée par M. René Leriche.

Nous référant à nos précédentes Notes (2), dans lesquelles nous avons montré que l'on peut enregistrer les pulsations du parenchyme pulmonaire chez l'Homme au moyen des rayons X (kiné-densigraphie), nous décrirons ci-dessous une nouvelle application de ce procédé.

Dès nos premiers enregistrements, nous avons constaté que l'amplitude des pulsations du parenchyme pulmonaire était variable avec la respiration et que pendant l'inspiration, en particulier, cette amplitude croissait.

Cette variation nous semble être due surtout à la variation de pression de l'air intra-alvéolaire, c'est-à-dire qu'à une augmentation de pression de l'air intra-alvéolaire correspond une compression mécanique des artérioles terminales donc en definitive une diminution de l'amplitude pulsatile.

Inversement pendant l'inspiration il y a une diminution de la pression intraalvéolaire d'où une diminution de la compression des petites artérioles, d'où une plus grande amplitude pulsatile de celles-ci.

Aussi avons-nous recherché à diminuer ou même à arrêter complètement la pulsatilité du parenchyme en augmentant artificiellement la pression intrapulmonaire pendant l'enregistrement du pouls parenchymateux par notre méthode de kiné-densigraphie.

A cet effet nous faisons souffler le sujet dans un manomètre préalablement étalonné et dont les variations sont enregistrées en même temps que les variations du pouls du poumon sur un film gradué. La pression du manomètre correspond à la pression de l'air intra-alvéolaire pour un instant T. Au-dessous de cette courbe de pression est enregistrée l'amplitude correspondante du pouls du poumon au temps T. On assiste ainsi à une diminution progressive de l'amplitude de la pulsation inversement proportionnelle à l'augmentation de pression.

<sup>(1)</sup> Séance du 28 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 222, 1946, p. 973; 222, 1946, p. 1314.

On peut arriver à l'extinction complète de la pulsatilité du parenchyme. A ce moment on a atteint la contre-pression qui équilibre la pression maxima qui existe dans les artérioles.

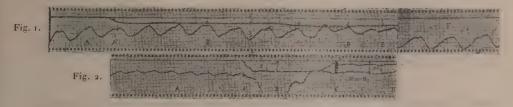


Fig. 1.

Graduation verticale: 1/10° de seconde entre deux traits.

1, pression zéro; 2, pression intra-pulmonaire calibrée en millimètres de mercure; 3, pouls du poumon.

Milo Od. La..., 22 ans, compression progressive et incomplète.

A, pouls du poumon à la pression O Hg, amplitude de départ : 18mm; A', début de la compression; B, 14mm Hg, amplitude : 14mm; C, 18mm Hg, amplitude : 12mm; D, 20mm Hg, pression maxima que le sujet peut produire pendant 3/10° de seconde; E, 18mm Hg. L'amplitude du pouls n'est plus que de 5mm, soit moins du tiers de l'amplitude de départ.

Cette réduction maxima a été atteinte par la pulsation qui a suivi la pression max. en D (après 3/10° de seconde).

F, pouls de référence après la fin de la compression; amplitude: 18mm; pression O Hg.

#### Fig. 2.

M. Ma. Ge..., 40 ans. Compression brusque, et complète.

A, pouls du poumon à la pression OHg, amplitude de départ : romm; A', début de la compression brusque; B, la pression intra-pulmonaire atteint 25mm Hg, déplacement de la courbe du pouls par l'effort respiratoire; C, extinction presque totale du pouls (amplitude résiduelle : 1mm, soit 1/10 de l'amplitude de départ), pour 26mm Hg = environ 340mm d'eau, pression /maxima de l'artère pulmonaire, l'extinction est atteinte 21/10 de seconde après le début de la pression de 25mm Hg; D, fin de la compression.

Si l'on observe le sujet, on remarque une congestion plus ou moins rapide de la face, ce qui traduit la stase artificiellement créée dans la petite circulation.

Mais il n'est pas nécessaire d'atteindre cette extinction complète du pouls du parenchyme. En effet, chez certains sujets le phénomène de l'arrêt pulsatile est impossible en raison du peu de puissance respiratoire de ces sujets. Connaissant plusieurs points des variations de la courbe pulsatile ainsi que leur pression correspondante, on peut facilement en déduire la pression maxima d'arrêt pulsatile.

Nous avons remarqué en enregistrant simultanément la pression artérielle périphérique, que celle-ci augmente ou, dans quelques cas exceptionnels, diminue, pendant la période d'hyperpression intrapulmonaire. On enregistre très facilement aussi la pression veineuse et cette variation simultanée de la tension humérale, et l'on peut ainsi faire intervenir un facteur de correction qui permet de déduire également la pression artérielle de l'artère pulmonaire en dehors de la période d'hyperpression de l'air intrapulmonaire.

D'autres méthodes ont été décrites pour mesurer la pression de l'artère pulmonaire chez l'Homme, en particulier : les procédés sanglants avec introduction d'une sonde dans une veine superficielle et par ce canal dans le ventricule droit. Ces procédés donnent la pression de base ou pression minima qui existe dans le tronc primitif de l'artère pulmonaire, alors qu'une méthode d'optique radiologique, comme notre méthode de kiné-densigraphie, permet d'apprécier la pression maxima au niveau des artérioles terminales du parenchyme pulmonaire.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Effet inhibiteur de l'acide acétique à bas pH sur la croissance et la respiration de Bacillus megatherium. Note (') de M. Norbert Grelet, présentée par M. Gabriel Bertrand.

On sait que la destruction des microorganismes par l'acide acétique n'est pas due seulement à l'acidification du milieu par l'acide : dans un milieu tamponné, l'acide acétique agit en effet à pH plus élevé que celui où agissent l'acide lactique ou l'acide chlorhydrique (2).

Avec Bacillus megatherium, nous avons également constaté un effet inhibiteur de l'acide acétique; mais, d'autre part, pour des concentrations assez faibles, l'acide acétique permet, comme seule source carbonée, la culture de la bactérie en milieu synthétique.

Nous avons donc cherché d'abord comment varie avec la concentration d'acide acétique, seul ou en addition au glucose, l'intervalle des pH initiaux qui permettent le départ des cultures.

Les milieux étaient essayés en flacons de Legroux : 5° de milieu liquide forment une couche d'environ 1 d'épaisseur, dans laquelle des colonies apparaissent comme sur un milieu solide.

Le milieu a la composition minérale suivante (3): pour 100° d'eau de source:

On ajoute le glucose, s'il y a lieu, à la concentration de 6000<sup>ms</sup> pour 100<sup>cm³</sup>; et l'acide acétique, en quantité variable, sous forme de sel de sodium.

La gamme des pH initiaux est réalisée par addition de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> ou de KOH. L'ensemencement est fait avec une souche rugueuse de *Bacillus megatherium*. Nous avons constaté que les intervalles des pH initiaux qui permettent le

<sup>(1)</sup> Séance du 4 août 1947.

<sup>(2)</sup> A. S. Levine et C. R. Fellers, J. Bact., 39, 1940, p. 499; 40, 1940, p. 255.

<sup>(3)</sup> Annales de l'Institut Pasteur, 72, 1946, p. 153; Comptes rendus, 222, 1946, p. 418.

départ des cultures sont à peu près les mêmes en présence ou en absence de glucose.

Les intervalles s'échelonnent selon les valeurs approchées suivant des pH:

	Acide acé	tique pour 100cm³	ment ag two	рН
	mg.	ing millimol.	de mine	max.
Avec glucose	01.0	on un ompilea	4 4,5	7,5
» ou sans glucose	110	1,83	5,0	7,5
Los faiblement. Trees	220	3,66	5,5	7,5
» » ·	440	7,3	6,0	7,5
» »	880	14,6	6,5	7,5
in a company and the man	1 760	29,3	7,0	7,5

Des essais effectués dans les mêmes conditions avec l'acide pyruvique nous ont donné les résultats suivants :

		Acide pyruvique pour 1000cm3 pH				
		mg.	millimol.	min.	max.	
Avec gl	ucose	0	. 0	4,5	7,5	
» O1	ı sans glucose	1 300	14,8	5,0	7,5	
3 C		2 600	29,5	5,5	7,3	
12 h	il Elwoniegage	5 200	1111010159	5,8	7,0	
menlen	o seriousee de	7 800	menie n 89 male	6,0	6,3	
>>	»	10 400	118	pas de c	ulture	

L'acide pyruvique est donc toléré à des concentrations environ 5 fois plus élevées que l'acide acétique. Jusqu'à 30 millimolécules pour 100 cm², l'intervalle des pH n'est réduit que par pH minima, fortement avec l'acide acétique, faiblement avec de l'acide pyruvique; au delà de 30 millimolécules, avec l'acide pyruvique, l'intervalle est réduit à la fois par pH minima et maxima.

Pour préciser le pouvoir inhibiteur de l'acide acétique aux baspH, nous avons étudié à l'appareil de Warburg son influence sur la respiration.

Une culture aérée par agitation, en milieu glucosé (glucose restant :  $3000^{ms}$  environ pour  $100^{cm^3}$ ), fournit des fractions dont les unes sont additionnées d'acétate de K, et les autres de  $SO_4K_2$  en quantités telles que le potassium est à égalité dans les unes et les autres ; un témoin sans  $SO_4K_2$  montre d'ailleurs que cette addition de  $SO_4K_2$  ne modifie pas la respiration. La gamme des pH est ensuite réalisée par addition de  $SO_4K_2$  ou de KOH.

Sans acide acétique, la respiration est nulle au-dessous de pH 4,3 et au-dessus de pH 7,5; mais elle est aux environs de sa valeur maximum de pH 5,0 à 7,0.

Avec l'acide acétique (2000<sup>m5</sup> pour 100<sup>cm3</sup>), la respiration prend des valeurs lentement croissantes à partir de pH 5,0, et n'atteint les environs du maximum qu'à pH 7,0.

Sous réserve de l'hypothèse d'impuretés toxiques contenues dans les acétates et le pyruvate « purs du commerce » que nous avons utilisés, nous pouvons donc conclure :

L'effet inhibiteur de l'acide acétique sur les cultures de Bacillus megatherium s'exerce aussi bien en présence de glucose que si l'acide acétique lui-même est le seul aliment carboné. En faisant varier indépendamment le pH initial et la concentration en acide acétique, on constate que le pH initial minimum permettant le départ des cultures s'élève lorsque la concentration en acide acétique croît. Il en est de même, mais beaucoup plus faiblement, avec l'acide pyruvique.

L'influence de l'acide acétique sur la respiration d'une culture en milieu glucosé confirme son effet inhibiteur aux bas pH.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Fermentation anaérobie des oléates alcalins; production de pétrole. Note (¹) de M. Jean Laignet, présentée par M. Gabriel Bertrand.

J'ai signalé dans une Note antérieure (2) que le microbe A. 5029, bacille perfringens de collection provenant du laboratoire de bactériologie de la Faculté de Médecine d'Alger, provoque des dégagements importants de méthane quand on le cultive dans certains milieux, en particulier dans les milieux additionnés de formiates alcalins.

Récemment j'ai fait fermenter avec le même microbe et dans les mêmes conditions un savon : savon ordinaire du commerce préparé en Tunisie avec l'huile d'olives. Il ne s'est dégagé que du gaz carbonique. Mais en outre il s'est formé à la surface du milieu un liquide noir, non miscible à l'eau et combustible.

Ce liquide noir a été analysé par le laboratoire du Service des Mines (³). La réponse est qu'il s'agit d'un pétrole renfermant 15 % de fractions distillant entre 163° (point initial) et 300°, 50 % de fractions passant entre 300 et 350°; le résidu (35 %) étant constitué par un brai noir non distillable à 350° sous la pression atmosphérique.

L'expérience a été renouvelée dans cinq flacons différents, où la fermentation est entretenue présentement *en continu*: pour chaque flacon d'un litre, l'apport quotidien de 4<sup>5</sup> de savon fournit en moyenne 3<sup>cm²</sup> de pétrole brut par jour.

Il est démontré par conséquent que le pétrole est le produit d'une fermentation bactérienne. Le processus fermentatif qui préside dans le sol à la

<sup>(1)</sup> Séance du 11 août 1947.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 221, 1945, p. 359.

<sup>(3)</sup> Analyse effectuée par M. Jouin, ingénieur chef du laboratoire des Mines à la Direction des Travaux Publics de Tunisie.

constitution des gisements a été reproduit au laboratoire. Le ferment est un microbe anaérobie que j'avais signalé déjà comme producteur puissant de méthane, mais dont le pouvoir s'étend en réalité beaucoup plus loin, jusqu'à l'élaboration des carbures liquides constituant les pétroles.

La séance est levée à 15<sup>h</sup>45<sup>m</sup>. tions die: A. Lx. A. Lere Georges, Preis' Albin Michel, 1937; a tole 3978, 941 or 3 260 c.

# ERRATA.

# (Séance du 19 mai 1947.)

de l'Impiliat cogram graphique, I mae VX III Mon, il Brancielles

Note de M. André Lichnerowicz, Sur les formes harmoniques de certains espaces fibrés :

Page 1414, aussitôt après la formule (6), lire Dans la suite, E a pour fibres des classes de systèmes orthonormés de vecteurs tangents à V (espaces S<sup>(p)</sup> de Chern).

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

### OUVRAGES RECUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1947.

Microbial antagonisms and antibiotic substances, by Selman A. Waksman, New-York, The Commonwealth fund, 1947; 1 vol. 24cm.

Tables de constantes et données numériques. I. Constantes sélectionnées. Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption X, par Yvette Cauchois et HORIA HULUBEI. Paris, Hermann et Cle, 1947; 1 vol. 27cm, 5.

Que sais-je? Poudres et explosifs, par HENRI MURAOUR. Paris, Presses universitaires de France, 1947; 1 vol. 17cm, 5.

Armonie universalé, par Enrico Chatelanat. Borgo S. Dalmazzo, Istituto grafico Bertello, 1947; 1 vol. 20cm, 5.

Reale Accademia d'Italia. Centro studi per l'Africa orientale italiana, VII. Geologia dell'Africa orientale. Opera publicata col concorso del consiglio nazionale delle Ricerche. Vol. I. Il Progresso delle Conoscenze; vol. II. L'Imbasamento cristallino e la serie sedimentaria mesozoica; vol. III. La successione terziara è i fenomeni del quarternario; vol. IV. Tavole, par Giotto Dainelli, Roma, Reale Accademia d'Italia, 1943; 4 vol. 25cm.

Physique et microphysique, par Louis de Broglie, in Sciences d'aujourd'hui, collection dirigée par André Georges. Paris, Albin Michel, 1947; 1 vol. 19em, 5.

Société foreștière de Franche-Comté et Provinces de l'Est. Livret du cinquantenaire, 1946. Extrait. Génétique et Sylviculture, par Philibert Guinier. Lons-le-Saunier, M. Declume, 1947; 1 fasc. 24<sup>cm</sup>, 5.

La Rage. Études cliniques expérimentales et immunologiques, par Paul Remlinger et Jacques Bailly. Paris, Maloine, 1947; 1 vol. 24cm

Encyclopédie biologique. XXVI. Cytologie végétale et cytologie générale, par Pierre Dangeard. Paris, Lechevalier, 1947, 1 vol. 25cm, 5.

Annales de l'Institut océanographique. Tome XXIII, fasc. 3. Recherches sur le milieu fluvio-marin et des dépôts d'estuaire, par Claude Françis-Boeuf. Paris, Masson et - Cle, 1947; 1 vol. 28cm, 5.

Nations unies. Chronique de l'organisation mondiale de la santé. Vol. I, nºs 12. Constitution et structure de l'O. M. S. New-York et Genève, Organisation mondiale de la Santé, 1947; I fasc. 24cm.

La répartition macroscopique des nébuleuses extra-galactiques, par P. DRUMAUX, extrait des Annales de la Société scientifique de Bruxelles, série I, tome LX, pp. 115-121. Louvain, Secrétariat de la Société, 1946; 1 fasc. 24cm, 5.

La récession des nébuleuses extra-galactiques et leur répartition macroscopique, par P. Drumaux, id. tome LX, p. 213. ld.

Diagnoses algarum novarum post sylloges editionem descriptarum. 1. Myxophycex. Centuria IX, par Joseph de Toni. Brescia, Typ. artigian, 1946; 1 vol. 18<sup>cm</sup>, 5.

La mésomerie, par Charles Dufraisse, Paul Rumpf, A. Pacault, Paul Meunier, Raymond Daudel, Jean Cabannes, Alberte Pullman, Jean Guy, Jean-Louis Destouches. Réunions d'études et de mises au point tenues sous la présidence de Louis de Broglie. Paris, Éditions de la Revue d'optique théorique et instrumentale, 1947; 1 vol. 23cm.

Über Trithione. I, par Bruno Böttcher et Arthur Lüttringhans. Extrait de Justus Liebigs annalen der Chemie, Band 557, Heft 2. Seite 89-107. Leipzig, Annalen der chemie, 1947; 1 fasc. 22<sup>cm</sup>.